



Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Уральский
энергетический
институт

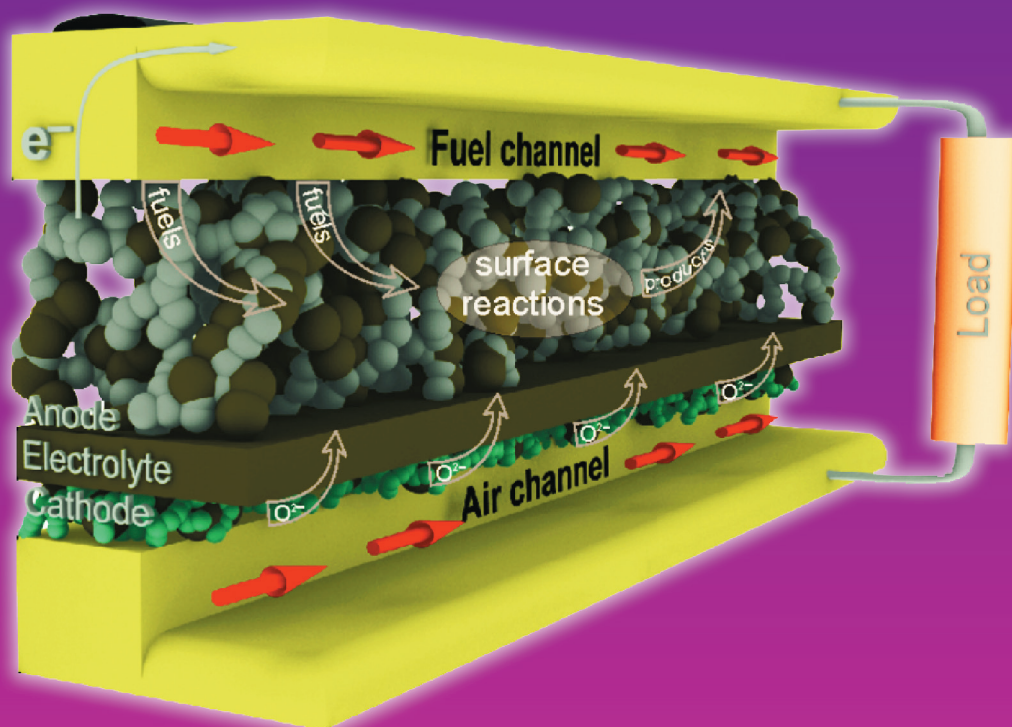
А. П. БАСКАКОВ

Ю. В. ВОЛКОВА

В. А. МУНЦ

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКУЮ ТЕРМОДИНАМИКУ

Учебное пособие



Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

А. П. Баскаков, Ю. В. Волкова, В. А. Мунц

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКУЮ ТЕРМОДИНАМИКУ

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета
для студентов вуза, обучающихся
по направлению подготовки
140100 «Теплоэнергетика и теплотехника»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2019

УДК 544.3 (075.8)

ББК 24.53я73

Б27

Рецензенты:

директор по науке и технике ОАО «ВНИИНТ», д-р техн. наук Г. М. Дружинин;

кафедра энергетики УГЛТУ (завкафедрой проф., д-р техн. наук С. М. Шанчуров

Научный редактор — проф., д-р техн. наук А. М. Дубинин

На обложке изображение с сайта https://www.dlr.de/tt/en/desktopdefault.aspx/tabid-8769/15106_read-13659/.

Баскаков, А. П.

Б27 Введение в химическую термодинамику : учебное пособие / А. П. Баскаков, Ю. В. Волкова, В. А. Мунц. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 264 с.

ISBN 978-5-7996-2676-1

Кратко изложены основные сведения из химической термодинамики, необходимые специалистам в области теплотехники и теплоэнергетики.

Рассмотрены общие условия равновесия термодинамических систем, а также термодинамика поверхностных явлений: поверхностное натяжение, капиллярный эффект, роль зародышей, адсорбция газов и паров, влияние поверхностного давления на равновесие гетерогенных реакций.

Описан принцип работы топливных элементов, приведены схемы энергетических установок на твердооксидных топливных элементах, указаны термодинамические соотношения, позволяющие рассчитать электродвижущую силу элемента в зависимости от состава параметров топлива и окислителя.

Аналитически исследован совместный тепломассоперенос, получено аналитическое выражение для температуры мокрого термометра в условиях, когда отсутствует аналогия процессов тепло- и массообмена.

Библиогр: 87 назв. Рис. 53. Табл. 8.

УДК 544.3 (075.8)

ББК 24.53я73

ISBN 978-5-7996-2676-1

© Уральский федеральный
университет, 2019

Оглавление

Список основных обозначений	7
-----------------------------------	---

Глава 1.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

И СООТНОШЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ..... 11

1.1. Термодинамическая система	11
1.2. Индивидуальные вещества и их смеси (растворы)	11
1.3. Парциальные величины	13
1.4. Уравнения Гиббса — Дюгема	17
1.5. Химический потенциал	19
1.6. Химический (изобарно-изотермический) потенциал реального вещества	24
1.6.1. Летучесть реального газа	24
1.6.2. Летучесть компонента в конденсированной фазе	27
1.7. Активность	29
Вопросы к главе 1	31

Глава 2.

РАВНОВЕСИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

И ЕГО УСТОЙЧИВОСТЬ..... 32

2.1. Общие условия термодинамического равновесия физико-химических систем	32
2.1.1. Замкнутая термодинамическая система с постоянным числом частиц M	33
2.1.2. Система с постоянным числом частиц в термобаростате ($p, T, M = \text{const}$)	34
2.1.3. Система с переменным числом частиц в термобаростате ($p, T, M \neq \text{const}$)	36
2.2. Анализ общих условий равновесия и устойчивости	37
2.2.1. Параметры, определяющие равновесие системы	40
2.2.2. Устойчивость термодинамической системы	42
2.3. Принцип Ле Шателье — Брауна	47
2.4. Правило фаз Гиббса	49
Вопросы к главе 2	50

Глава 3.**РАВНОВЕСИЕ В ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ СИСТЕМАХ 52**

3.1. Константа равновесия химических реакций между идеальными газами	52
3.2. Равновесие в химически реагирующей системе реальных тел	57
3.3. Особенности расчета равновесия реакций с участием твердых и жидких компонентов	59
3.4. Тепловые эффекты. Зависимость константы равновесия от температуры	62
3.4.1. Теплота реакции	62
3.4.2. Зависимость тепловых эффектов химических реакций от температуры	65
3.4.3. Зависимость константы равновесия от температуры	68
3.5. Влияние давления и температуры на состав равновесной смеси	70
3.5.1. Реакции без изменения числа молей газов	71
3.5.2. Реакции с изменением числа молей газов	73
3.6. Степень диссоциации газа	74
3.7. Диссоциация солей и окислов	77
3.8. Связь между константами равновесия в сложной смеси	82
Вопросы к главе 3	82

Глава 4.**РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ 84**

4.1. Общая методика расчета	84
4.2. I_s -диаграмма продуктов сгорания	88
4.3. Расчет равновесного состава продуктов неполного сгорания углеводородных топлив в области умеренно-высоких температур	92
4.4. Методы расчета констант равновесия и свободной энергии Гиббса	103
4.4.1. Способы нахождения констант равновесия K_p и K_a	103
4.4.2. Расчет констант равновесия через свободную энергию Гиббса	104
Вопросы к главе 4	111

Глава 5.**ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ 112**

5.1. Равновесие однокомпонентных гетерогенных систем	112
5.2. Влияние давления, под которым находится конденсированная фаза, на давление ее насыщенного пара	117
5.3. Взаимная растворимость компонентов, взятых в одинаковых агрегатных состояниях	120

5.4. Равновесие в бинарных системах, когда компоненты полностью растворимы в одной фазе и нерастворимы в другой.....	125
5.4.1. Зависимость состава пара от давления в идеально-газовом приближении	126
5.4.2. Зависимость между температурой и составом раствора при постоянном давлении	129
5.4.3. Диаграмма плавкости при $p = \text{const}$	134
5.4.4. Диаграмма плавкости компонентов, образующих химические соединения	137
5.5. Равновесие в бинарных системах, когда компоненты полностью растворимы в обеих фазах	139
5.6. Разделение компонентов раствора	148
5.6.1. Ректификация	148
5.6.2. Зонная плавка	151
5.7. Равновесие в бинарных системах, когда компоненты полностью растворимы в одной фазе и ограниченно растворимы в другой	152
5.8. Особенности фазовых переходов в бинарных системах с сильно различающимися летучестями компонентов.....	156
5.8.1. Растворимость газа в жидкости или твердом теле	158
5.8.2. Растворимость жидкостей и твердых тел в газах (парах).....	159
5.8.3. Растворимость твердых тел в жидкостях (зависимость температуры фазовых переходов от концентрации растворенного вещества)	161
Вопросы к главе 5	164

Глава 6.

ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ	165
6.1. Поверхностное натяжение и поверхностное давление	165
6.2. Давление насыщенного пара над искривленной поверхностью	170
6.3. Смачиваемость, капиллярный эффект	171
6.4. Роль поверхностного натяжения при образовании новой фазы. Зародыши	174
6.5. Влияние поверхностного давления на равновесие гетерогенных реакций	178
6.6. Адсорбция	181
6.6.1. Адсорбционное уравнение Гиббса (1878 г.).....	182
6.6.2. Изотерма адсорбции	184
6.6.3. Факторы, определяющие физическую адсорбцию газов и паров	188
Вопросы к главе 6	191

Глава 7.	
ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ	193
7.1. Типы топливных элементов.....	194
7.2. Текущее состояние рынка топливных элементов в мире.....	194
7.3. Механизм работы твердооксидного топливного элемента.....	202
7.4. Основные потери напряжения в твердооксидном топливном элементе.....	205
7.5. Основные составляющие и конструкции твердооксидных топливных элементов.....	207
7.6. Основные схемы энергетических установок на твердооксидных топливных элементах (топливо — природный газ).....	211
7.6.1. Энергоустановки с паровым риформером.....	214
7.6.2. Энергоустановки с воздушным риформером.....	215
7.6.3. Энергоустановки с риформингом уходящими анодными газами.....	216
7.7. Расчет границы сажеобразования при риформинге природного газа.....	221
7.8. Примеры реализованных энергетических решений на твердооксидных топливных элементах.....	224
Вопросы к главе 7.....	229
Глава 8.	
СОВМЕСТНЫЙ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС	230
8.1. Вводные замечания.....	230
8.2. Аналогия процессов переноса теплоты и массы, осуществляемых отдельно.....	231
8.3. Теплообмен, осложненный массообменом.....	236
8.4. Стационарный тепломассоперенос через плоский газовый слой (направления потоков массы и теплоты совпадают).....	240
8.5. Стационарный тепломассообмен между сферой и неограниченной средой.....	245
8.6. Стационарный тепломассоперенос через газовый слой (встречные потоки массы и теплоты).....	249
8.7. Аналитическое уравнение для расчета адиабатной температуры мокрого термометра t_m	252
Вопросы к главе 8.....	256
Список библиографических ссылок	257

Список основных обозначений

- Γ_k — количество адсорбированного вещества на единице поверхности, $\text{кг}/\text{м}^2$, $\text{кмоль}/\text{м}^2$;
- K — число компонентов, шт.;
- Φ — число фаз, шт.;
- A — обобщенная координата, изменение которой, умноженное на внешнюю немеханическую силу, дает работу этой силы;
- a — коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$;
- c — концентрация, $\text{кг}/\text{м}^3$;
- c_p — удельная массовая изобарная теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$;
- $C_{\text{гор}}, C_{\text{т}}, C_{\text{о}}$ — массовые доли углерода в топливе;
- D — коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;
- E — электродвижущая сила (ЭДС), В;
- F — энергия Гельмгольца, Дж;
- F_{Φ} — число Фарадея, равное $9,648 \cdot 10^4$ Кл/моль;
- f — летучесть, атм;
- G — энергия Гиббса, Дж;
- G_0 — теоретический расход окислителя, $\text{кг}/\text{кг}$;
- g — массовая доля компонента в смеси, $\text{кг}/\text{кг}$;
- H — полная энтальпия системы, Дж;
- $H_{\text{т}}$ — массовая доля водорода, отнесенная к 1 кг топлива (формула (4.1));
- h — удельная энтальпия без учета теплоты образования компонента, $\text{Дж}/\text{кг}$;
- I — удельная энтальпия с учетом теплоты образования компонента, $\text{Дж}/\text{кг}$;
- i — удельная плотность тока, $\text{А}/\text{см}^2$;
- \bar{j} — удельный поток массы, $\text{кг}/(\text{м}^2 \text{ с})$; $\text{кмоль}/(\text{м}^2 \text{ с})$;
- K_p — константа равновесия химической реакции, выраженная через парциальные давления, $\text{атм}^{\Delta v}$;

- K_f — то же через летучести, атм^{Δv};
 K_a — то же через активности;
 K_j и K_q — коэффициенты, учитывающие влияние стефановского потока на потоки массы и теплоты;
 K_T — термодиффузионное соотношение;
 L — число атомов кислорода в условной молекуле $C_N H_M O_L N_Q$ исходной реакционной смеси;
 l — число атомов кислорода в условной молекуле $C_n H_m O_l N_q$ горючего;
 M — масса системы (кг) или число молей в ней;
 M_T — суммарное число киломолей газообразных компонентов в смеси, кмоль;
 M_k — число киломолей k -го компонента в равновесной смеси, кмоль;
 m — мольная доля (относительная мольная концентрация);
 m — число атомов водорода в условной молекуле горючего;
 N — число атомов углерода в условной молекуле исходной реакционной смеси;
 N_T — массовая доля азота, отнесенная к 1 кг топлива (формула (4.1));
 n — число общих параметров термодинамической системы;
 O_T — массовая доля кислорода, отнесенная к 1 кг топлива (формула (4.1));
 p — давление (атм, Па) (p_s — насыщения, когда жидкость находится под давлением p_s ; $p_{\text{нас}}$ — насыщения, когда жидкость находится под давлением, превышающим p_s);
 Q — теплота, подведенная к системе, кДж, кДж/кмоль, кДж/кг;
 \bar{Q} — тепловой эффект (реакции и пр.), кДж/кмоль, кДж/кг;
 $Q_{\text{тз}}$ — энергия, выделяющаяся в топливном элементе в равновесном процессе в виде теплоты, кДж/кмоль, кДж/кг;
 q — удельный тепловой поток, Вт/м²;
 R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 кДж/(кмоль · К);
 R_i — удельная газовая постоянная данного газа, кДж/(кг · К);
 r — относительная объемная концентрация;
 S — полная энтропия, Дж/К;
 s — удельная энтропия, Дж/(кг · К), Дж/(кмоль · К);
 T — абсолютная температура, К;
 t — температура, °С;
 U — напряжение, В;
 u — удельная внутренняя энергия, Дж/кг, Дж/кмоль;

- V — объем, м^3 ;
 V_μ — объем моля газа, $\text{м}^3/(\text{кмоль})$;
 v — удельный объем (\bar{v} — парциальный), $\text{м}^3/\text{кмоль}$, $\text{м}^3/\text{кг}$;
 \mathbf{W} — безразмерный вектор скорости;
 W — работа, Дж;
 W^p — влажность рабочей массы топлива, мас. %;
 \mathbf{w} — вектор скорости, м/с ;
 w — скорость, м/с ;
 x, y, z — координаты;
 α — коэффициент теплоотдачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$;
 β — коэффициент массоотдачи, м/с ;
 γ — коэффициент активности;
 δ — толщина приведенной пленки, радиус сферы, м ;
 θ — безразмерная избыточная температура;
 λ — коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$;
 η_K — коэффициент полезного действия цикла Карно;
 μ — удельная энергия Гиббса, кДж/кг , кДж/кмоль ;
 $\bar{\mu}$ — химический потенциал (парциальная энергия Гиббса в растворе), кДж/кг , кДж/кмоль ;
 μ — молярная масса, кг/кмоль ;
 ν — кинематический коэффициент вязкости, $\text{м}^2/\text{с}$;
 ρ — плотность, кг/м^3 ;
 σ — поверхностное натяжение, Дж/м^2 , Н/м ;
 σ — электрическая проводимость, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;
 φ — число термодинамических степеней свободы;
 ψ — отношение мольных (объемных в идеально-газовом приближении) долей азота и кислорода в окислителе;
 ζ — коэффициент полезного действия топливного элемента;
 ω — поверхность раздела фаз, м^2 .

Безразмерные комплексы

$$A = \frac{D}{a} \frac{(\mu_\pi c_\pi)_p}{\mu c_p}; \quad B = \frac{c_\pi - c_{c.r}}{c_p} \frac{D}{a} (g_0 - g_\infty); \quad \text{Nu} = \alpha \cdot l / \lambda, \quad \text{Nu}_d = \beta \cdot l / D,$$

где l — определяющий размер; $\text{Pr} = \nu / a$; $\text{Pr}_d = \nu / D$; $\text{Pe} = w \cdot l / a$; $\text{Pe}_d = w \cdot l / D$; $\text{Re} = w \cdot l / \nu$; $Sf = j_\pi (\mu_\pi c_\pi)_p \delta / \lambda$.

Сокращения

Н.Ф.У. — нормальные физические условия ($t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 760\text{ мм рт. ст.} = 0,101325\text{ МПа} = 1\text{ атм (физическая)}$).

Замечание

Ряд формул имеет одинаковый вид при подстановке в них удельных (отнесенных на 1 кг) либо мольных (на 1 кмоль) величин. Чтобы не загромождать текст, авторы не указывают на это обстоятельство у некоторых формул и в тексте, надеясь, что читателю это ясно по ходу изложения.

Глава 1.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И СООТНОШЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Термодинамическая система

Термодинамическая система представляет собой совокупность материальных тел, находящихся в механическом, химическом и тепловом взаимодействиях друг с другом и с окружающими систему внешними телами (окружающей средой). Выбор системы произволен и диктуется условиями решаемой задачи. Тела, не входящие в систему, называются окружающей средой. Систему отделяют от окружающей среды контрольной поверхностью (оболочкой). Система, не обменивающаяся ни энергией (т. е. теплотой, работой), ни массой с внешними телами, называется замкнутой. Если система не обменивается с окружающей средой только массой и теплотой, т. е. может обмениваться только работой, то она называется адиабатически изолированной.

В отличие от технической, в химической термодинамике рассматривают системы с постоянным и с переменным числом частиц данного сорта (например, в результате химической реакции или фазового перехода).

1.2. Индивидуальные вещества и их смеси (растворы)

В химической термодинамике обычно приходится иметь дело с термодинамическими системами, состоящими из нескольких индивидуальных веществ, или, как говорят, компонентов, находящихся в раз-

личных фазовых состояниях. В разных источниках даются различные определения фазы. Наверное, проще всего для понимания определение, приведенное в [1]: фаза является однородной частью неоднородной системы, которая может быть извлечена из системы каким-либо механическим способом. Из него следует, что в любой системе может быть только одна газовая фаза. Необходимо понимать разницу между фазой и агрегатным состоянием. Агрегатных состояний может быть только три (твердое, жидкое и газообразное), а фаз может быть несколько даже для чистого вещества (например, графит, алмаз, аморфный углерод). Базаров И. П. [2] определяет фазу как гомогенную часть гетерогенной системы, отделенную от других частей поверхностью раздела, на которой скачком изменяются какие-либо свойства и соответствующие им параметры. Пригожин А. И. и Дефэй [3] пишут еще проще: фазой является область пространства, однородная на всем своем протяжении.

Система, состоящая из одной фазы, называется гомогенной. Она может состоять из одного или нескольких химически индивидуальных веществ, например, смесь газов, растворы и т. д. Система, состоящая из двух и более фаз, называется гетерогенной, например, влажный пар, смесь аморфного углерода с графитом и т. д.

Компонентами будем считать химически индивидуальные вещества, т. е. состоящие из одинаковых молекул.

Смесь двух или более компонентов, находящихся в одной фазе, называется раствором. Для газов понятие «смесь» и «раствор» синонимы, поскольку все газы составляют одну фазу. Поэтому в технической термодинамике используют понятие «смесь газов». Но механическая смесь, например, твердых углерода и железа и раствор углерода в железе (сталь) — разные вещи.

Раствор представляет собой гомогенную систему — твердую, жидкую или газообразную, состоящую не менее чем из двух индивидуальных веществ. С точки зрения термодинамики понятия «растворитель» и «растворимое вещество» — условны. На практике обычно растворителем называют жидкость (если растворимые вещества не жидкие) или вещество, которого больше в растворе. Растворителю присваивается индекс 1, растворимому веществу — 2 (если оно одно).

В термодинамике растворов, так же как и индивидуальных веществ, различают экстенсивные и интенсивные переменные. Экстенсивными называются переменные, значения которых зависят от общего ко-

личества вещества в системе: общий объем системы, ее масса, число молей в ней и т. д. Их будем обозначать большими буквами: V , м^3 , M , кмоль и т. д. Интенсивными называются переменные, значения которых не зависят от общего количества вещества в системе, т. е. величины, имеющие определенное значение в каждой точке системы (температура, давление, удельный объем, удельная теплоемкость и вообще все удельные величины в отличие от экстенсивных). Их обычно обозначают маленькими буквами (за исключением абсолютной температуры T): v , $\text{м}^3/\text{кг}$, c_p , $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{с})$ и т. д. В химической термодинамике удельные величины удобнее относить не на килограмм, а на киломоль, т. е. на количество вещества, равное (в килограммах) молярной массе.

1.3. Парциальные величины

Парциальной называется интенсивная переменная, характеризующая состояние данного компонента в растворе. В качестве примера рассмотрим парциальный объем \bar{v} . Парциальные величины обозначим чертой сверху.

Обычно удельный объем принято относить к одному килограмму, но в химии в качестве единицы массы чаще используют моль, т. е. применяют не удельный, а мольный объем (объем одного моля).

По определению мольный объем индивидуального вещества $v = V / M$, где M — число молей вещества, а V — занимаемый им объем. Если два компонента при их смешении (образовании раствора) нейтральны по отношению друг к другу, то объем раствора будет равен сумме объемов компонентов (уравнение (1.1))

$$V = v_1 M_1 + v_2 M_2. \quad (1.1)$$

Поделив левую и правую части на сумму молей в растворе ($M_1 + M_2$), получим уравнение для мольного объема (уравнение (1.2)):

$$v = v_1 m_1 + v_2 m_2. \quad (1.2)$$

Здесь m_1 и m_2 — мольные доли компонентов: $m_i = M_i / M$.

Уравнения (1.1) и (1.2) справедливы, например, для раствора двух идеальных газов, массы которых (в килограммах или киломолях) рав-

ны M_1 и M_2 , а удельные объемы при давлении и температуре смеси, соответственно, v_1 и v_2 .

В реальных растворах, особенно в жидких и твердых, молекулы растворителя и растворимого вещества притягивают друг друга сильнее, чем молекулы чистого растворителя притягивают друг друга (или, наоборот, слабее). Представим молекулы растворителя и растворимого вещества в виде шариков, причем диаметр первых на порядок больше, чем вторых. Тогда шарики растворимого компонента разместятся в порах между шариками растворителя. Объем раствора при их смешении увеличится мало. Конечно, это только своеобразное мнемоническое правило (для запоминания). В действительности все не так просто.

Уравнения аддитивности (1.1) и (1.2) для такого раствора уже не работают. На рис. 1.1 сплошной линией изображена зависимость мольного объема раствора метилового спирта CH_3OH (индекс 2) в воде (индекс 1) от его мольной доли $m_2/(m_1 + m_2)$.

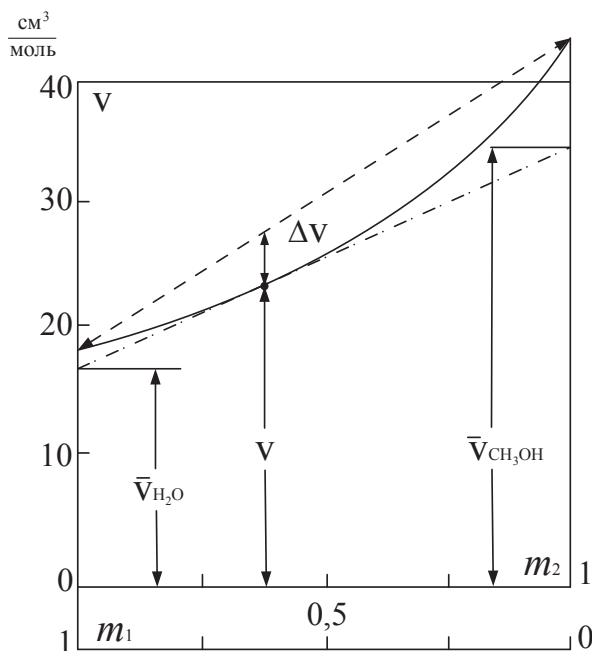


Рис. 1.1. Зависимость мольного объема v раствора метилового спирта в воде от его мольной доли m_2

Из-за более сильного притяжения молекул воды и спирта, нежели молекул воды друг к другу, суммарный объем раствора при добав-

лении в него спирта получается меньше, чем дает расчет по уравнению (1.2). В общем случае

$$V = f(M_1, M_2),$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial M_1} \right) dM_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial M_2} \right) dM_2,$$

обозначив $\left(\frac{\partial V}{\partial M_1} \right)_{M_j \neq i} = \bar{v}_i$ — парциальный объем (удельный или моль-

ный), получается:

$$V = \bar{v}_1 dM_1 + \bar{v}_2 dM_2.$$

Разделив обе части на $M_1 + M_2$, получаем

$$\frac{dM_1}{M_1 + M_2} = dm_1; \quad \frac{dM_2}{M_1 + M_2} = dm_2,$$

тогда получим уравнение (1.3)

$$dv = \bar{v}_1 dm_1 + \bar{v}_2 dm_2. \quad (1.3)$$

Если $\bar{v}_1 = v_1 = \text{const}$ и $\bar{v}_2 = v_2 = \text{const}$, то

$$\int_0^v dv = v_1 \int_0^{m_1} dm_1 + v_2 \int_0^{m_2} dm_2,$$

$v = v_1 m_1 + v_2 m_2$ — уравнение (1.2) (полученное ранее) для нейтральных компонентов, т. к. $m_1 + m_2 = 1$, то $v = v_1 (1 - m_2) + v_2 m_2 = v_1 + (v_2 - v_1) m_2$ — пунктирная прямая линия на рис. 1.1.

Если в уравнении (1.3) принять v_1 и v_2 — const, то также получается прямая $\bar{v}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial M_1} \right) = \left(\frac{\partial V}{\partial m_1} \right)$ — тангенс угла наклона касательной в данной точке.

Следовательно, $v = \bar{v}_1 m_1 + \bar{v}_2 m_2$ — прямая, которая является касательной к кривой в данной точке, а отрезки на осях есть \bar{v}_1 и \bar{v}_2 (в данном случае $\bar{v}_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\bar{v}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$). Парциальные величины зависят от концентрации раствора (разные наклоны касательных в разных точках). Но для анализа характеристик раствора при заданной концентрации можно использовать уравнение смещения нейтральных компонентов, заменив в нем мольные объемы в свободном состоянии парциальными.

В общем случае, в том числе и для многокомпонентных растворов, записывают

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial M_i} \right)_{P, T, M_j (j \neq i)} . \quad (1.4)$$

Определенная таким образом производная от экстенсивной величины по массе i -го компонента, называется *парциальной*. Введение парциальных объемов позволяет использовать уравнения аддитивности (1.1) и (1.2) и для реальных растворов, подставляя вместо мольных (или удельных) объемов v_1 и v_2 величины \bar{v}_1 и \bar{v}_2 .

В реальных растворах парциальные объемы в общем случае зависят от концентраций компонентов. В качестве примера ниже дана эта зависимость для раствора CH_3OH в H_2O .

$m_{\text{CH}_3\text{OH}}, \%$	0	20	40	60	80	90	100
$\bar{v}_{\text{H}_2\text{O}}, \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$	18	18	17,5	16,8	15,4	15,0	—
$\bar{v}_{\text{CH}_3\text{OH}}, \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$	—	37,8	39	39,8	40,4	40,5	40,5

При стремлении мольной доли данного компонента к единице его парциальный объем стремится к величине мольного объема чистого компонента: $\bar{v}_i \rightarrow v_i$. Это легко понять, проведя на рис. 1.1 касательные к сплошной кривой в точках $m_2 = 1$ или $m_1 = 1$. Такой раствор называется *бесконечно разбавленным*. Подчеркнем, что парциальный объем растворенного компонента в бесконечно разбавленном растворе в общем случае не равен мольному объему этого компонента и может быть даже отрицательным.

Растворы, парциальные объемы которых не зависят от состава и равны удельным (мольным) объемам компонентов в свободном состоянии, называются идеальными. В частности, идеальными растворами являются смеси (растворы) идеальных газов, но первое понятие шире, т. к. может применяться к жидким и твердым растворам, в которых силовое взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного компонента такое же, как и между молекулами растворителя (можно сказать, что молекулы растворенного вещества и растворителя нейтральны по отношению друг к другу).

По формуле, аналогичной (1.4), вводятся и другие парциальные величины как производные от соответствующих экстенсивных величин: энтальпии H , энтропии S , теплоемкости C_p и т. д. Они могут быть больше или меньше удельных величин соответствующих компонентов в свободном состоянии. Например, парциальная теплоемкость C_p может быть отрицательной, что немыслимо для изобарной теплоемкости вещества в свободном состоянии.

Парциальное давление p_i , которое широко используется в термодинамике идеальных газов, не относится к классу парциальных величин, вводимых по уравнению, аналогичному (1.4), поскольку давление системы является интенсивной величиной (т. е. независимой от общего количества вещества в системе). Парциальные давления применяют только для раствора (смеси) идеальных газов, вводимые же здесь парциальные величины применяют для растворов в любом агрегатном состоянии (в том числе и для реальных газов).

Между парциальными величинами справедливы те же термодинамические соотношения, что и между соответствующими удельными величинами для чистых веществ, *при условии, что состав раствора остается неизменным*. Например, $\left(d\bar{I}_i / dT\right)_{p, m_i} = \bar{c}_{p_i}$; $\bar{I}_i = \bar{u}_i + p\bar{v}_i$ и т. д.

(здесь \bar{I}_i — парциальная энтальпия i -го компонента, \bar{u} — парциальная внутренняя энергия). Обратим внимание на то, что p есть полное давление, под которым находится раствор, т. к. парциальные величины ввели по уравнению типа (1.3) при $p, T = \text{const}$.

Использование парциальных величин позволяет рассматривать каждый компонент так, как будто он один находится при температуре и общем давлении раствора, а других компонентов нет. Влияние других компонентов учитывается только через изменение парциальных величин.

1.4. Уравнения Гиббса — Дюгема

В общем случае объем раствора зависит от давления, температуры и количеств содержащихся в нем компонентов: $V = V(p, T, M_1, \dots, M_k)$. Полный дифференциал от объема запишем в уравнение (1.5)

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, M_j} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, M_j} dP + \sum_1^k \left(\frac{\partial V}{\partial M_i} \right)_{p, T, M_j (j \neq i)} dM_i. \quad (1.5)$$

Учитывая уравнение (1.4), $\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial M_i} \right)_{p, T, M_j (j \neq i)}$. Запишем при $p, T = \text{const}$

$$dV = \sum_1^k \bar{v}_i dM_i. \quad (1.6)$$

Все парциальные величины есть величины интенсивные, следовательно, \bar{v}_i зависят лишь от состава раствора, его давления и температуры и не зависят от абсолютного количества раствора. Интегрирование равенства (1.6) при постоянном составе раствора (т. е. $\bar{v}_i = \text{const}$) даст

$$V = \sum_1^k \bar{v}_i M_i. \quad (1.7)$$

Разделив левую и правую части на общее количество раствора $\sum_1^k M_i$, получим

$$v = \sum_1^k \bar{v}_i m_i, \quad (1.8)$$

где $m_i = M_i / \sum_1^k M_i$ — мольная доля i -го компонента, а $v = V / \sum_1^k M_i$ — мольный объем раствора. С другой стороны, дифференцируя уравнение (1.7) при $p, T = \text{const}$, получим

$$dV = \sum_1^k d(\bar{v}_i M_i) = \sum_1^k M_i d\bar{v}_i + \sum_1^k \bar{v}_i dM_i. \quad (1.9)$$

Из сравнения уравнений (1.6) и (1.9) следует выражение (1.10):

$$\sum_1^k M_i d\bar{v}_i = 0 \quad (1.10)$$

или для одного моля раствора

$$\sum_1^k m_i d\bar{v}_i = 0. \quad (1.11)$$

Уравнения (1.8) и (1.11) называются уравнениями Гиббса — Дюгема.

Аналогичные уравнения можно написать для любых парциальных величин: $\bar{I}, \bar{s}, \bar{c}_p$ и т. д.

Для раствора идеальных газов $v = \sum_1^k v_i m_i$, а уравнение (1.11) выпадает, т.к. у них $\bar{v}_i = v_i$ не зависит от состава раствора ($dv_i = 0$ при $p, T = \text{const}$).

1.5. Химический потенциал

В химической термодинамике огромное значение имеет изобарно-изотермический потенциал, который называют сейчас свободной энергией Гиббса или просто энергией Гиббса, и введенный для изучения критериев равновесия [43]

$$G = U - TS + pV = H - TS = F + pV. \quad (1.12)$$

Здесь $F = U - TS$ — изохорно-изотермический потенциал, называемый еще свободной энергией Гельмгольца, U и H — внутренняя энергия и энтальпия системы. Величины G, U, S, V и F в этом уравнении — экстенсивные, т.е. относятся ко всей массе рассматриваемой термодинамической системы. Поделив все члены на количество вещества (число молей или килограммов), получим выражение для удельной (мольной) величины энергии Гиббса. Это уже — интенсивная переменная:

$$\mu = u - Ts + pv = I - Ts. \quad (1.13)$$

В химической термодинамике, в отличие от технической, в энтальпию включается и ее изменение при образовании соединений из простых элементов.

Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, удельную энтальпию обозначили через I (например, в Дж/кмоль или Дж/кг), а полную — через H .

Рассмотрим равновесную систему с переменным числом частиц. Выберем в качестве независимых переменных p, T и M_i . Кроме давления на систему могут действовать внешние немеханические силы — гравитационные, электромагнитные и другие. Обобщенные координаты, при изменении которых эти силы совершают работу, обозначим A_i . Для силы тяжести, например, это будет высота h : $\delta W_{\text{тяж}} = Mg dh$. Следовательно, $G = f(p, T, M_i, A_i)$. Полный дифференциал от энергии Гиббса

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, M_i, A_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, M_i, A_i} dT + \sum_1^k \left(\frac{\partial G}{\partial M_i} \right)_{p, T, A_i, M_{j(j \neq i)}} dM_i + \\ + \sum_1^n \left(\frac{\partial G}{\partial A_i} \right)_{p, T, M_i, A_{j(j \neq i)}} dA_i. \quad (1.14)$$

В дальнейшем опустим нижние индексы у скобок для упрощения. С другой стороны, из формулы (1.11)

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT. \quad (1.15)$$

По первому и второму законам термодинамики для равновесных¹ процессов количество подведенной к системе теплоты

$$\delta Q = dU + pdV + \delta W = TdS, \quad (1.16)$$

откуда

$$dU + pdV - TdS = -\delta W. \quad (1.17)$$

Здесь через δW обозначена работа всех немеханических (т. е. кроме давления) сил. Подставляя величину dU из формул (1.17) в (1.15), получим после сокращений

$$dG = Vdp - SdT - \delta W. \quad (1.18)$$

При $p, T = \text{const}$ ($dp = dT = 0$)

$$dG = -\delta W. \quad (1.19)$$

Работа, совершаемая в равновесном процессе в термобаростате против внешних немеханических сил, равна убыли энергии Гиббса. Именно поэтому энергия Гиббса называется свободной, так же как и энергия Гельмгольца при $T, V = \text{const}$.

Поскольку при анализе термодинамических процессов в качестве независимых переменных чаще всего выбирают давление и температуру, энергия Гиббса оказывается очень удобной функцией. Поэтому ее и называют часто изобарно-изотермическим потенциалом.

Если работа против немеханических сил не совершается, то в равновесной системе $dG = 0$.

¹ Иногда вместо «равновесные» говорят «необратимые» процессы. Строже всего, по-видимому, термин «квазистационарные».

Из сравнения коэффициентов уравнений (1.14) и (1.18) следует:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \delta W = -\left[\sum \left(\frac{\partial G}{\partial A_i}\right) dA_i + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial M_i}\right) dM_i\right]. \quad (1.20)$$

Обозначим

$$\left(\frac{\partial G}{\partial M_i}\right)_{p, T, M_j (j \neq i)} = \bar{\mu}_i. \quad (1.21)$$

Величина $\bar{\mu}_i$ есть парциальный изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса) i -го компонента. Он является важнейшим параметром, характеризующим состояние компонента в растворе. Поэтому ему присвоено специальное название — химический потенциал и введено специальное обозначение $\bar{\mu}_i$. Его ввел Джошуа Виллард Гиббс в 1876—1878 гг. Для компонента в свободном состоянии $\bar{\mu}_i$ есть просто мольная энергия Гиббса.

Химический потенциал характеризует изменение энергии Гиббса G раствора при добавлении к нему одного моля (или килограмма) данного компонента в термобаростате.

С учетом (1.20) и (1.21) уравнение (1.18) можно переписать в виде

$$dG = Vdp - SdT + \sum \bar{\mu}_i dM_i + \sum \frac{\partial G_i}{\partial A_i} dA_i.$$

Последний член в этом уравнении характеризует работу внешних немеханических сил, а предпоследний — химическую работу. Под ней понимается энергия, выделяющаяся (или поглощаемая) при взаимодействии молекул растворителя и растворимого компонентов, в том числе и при протекании химической реакции между ними. Если внешние немеханические силы не совершают работы ($dA_i = 0$) или их просто нет, то

$$dG = Vdp - SdT + \sum \bar{\mu}_i dM_i. \quad (1.22)$$

В термобаростате $dG = \sum \bar{\mu}_i dM_i$. Поделив обе части этого равенства на общее число молей в системе, получим соотношение между удельными величинами, при $p, T = \text{const}$

$$d\mu = \sum \bar{\mu}_i dm_i. \quad (1.23)$$

Проинтегрировав левую часть от нуля до μ , а правую от нуля до m_i по каждому компоненту при постоянном составе раствора ($\bar{\mu}_i = \text{const}$),

получим формулу для подсчета удельного изобарно-изотермического потенциала

$$\mu = \sum \bar{\mu}_i m_i. \quad (1.24)$$

Подсчитаем энергию Гиббса идеального газа, для чего запишем уравнение (1.13) для одного моля $\mu = I - Ts$ и подставим входящие в него величины. По определению, удельная теплоемкость $c_p = \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_p$.

Поскольку энтальпия I идеального газа не зависит от давления, индекс p теряет смысл и можно написать $dI = c_p dT$.

Проинтегрируем левую часть этого равенства от I_0 до I , а правую — от нуля кельвинов до T . Зависимость теплоемкости от температуры в правой части предполагается известной, а поскольку газ считается идеальным во всем диапазоне температур, то никаких фазовых переходов нет и теплоту их при подсчете энтальпии учитывать не нужно, т. е. во всем диапазоне температур величина c_p конечна. Под I_0 понимается энтальпия данного идеального газа при $T = 0$ К. В действительности при температуре, стремящейся к абсолютному нулю, существуют только твердые тела, а идеальный газ существовать не может. Но параметры такого «гипотетического» газа рассчитываются по спектроскопическим данным молекул. Строго говоря, идеальный газ в действительности не существует ни при каких температурах (только с известным приближением!), поэтому он и называется идеальным.

В результате интегрирования получим

$$I = I_0 + \int_0^T c_p dT. \quad (1.25)$$

Используя соотношения второго закона термодинамики для равновесных систем $\delta q = Tds$ и первого закона $\delta q = dI - vdp$ и подставляя $dI = c_p dT$ и $v = R_i T/p$ (из уравнения Клапейрона), запишем

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R_i \frac{dp}{p}. \quad (1.26)$$

Здесь R_i — газовая постоянная, отнесенная, как и c_p , на килограмм газа.

Проинтегрируем это соотношение от состояния 1 с координатами $p = 1$ атм, $T = 0$ К до состояния 2 с координатами p и T . Следует подчеркнуть, что исторически в физической химии и химической тер-

модинамике давление принято измерять в физических атмосферах (1 атм = 760 мм рт. ст. = 0,10132 МПа).

$$s = s_0 + \int_0^T c_p \frac{dT}{T} - R_i \ln p. \quad (1.27)$$

Подставляя величины I и s в уравнение $\mu = I - TS$, получим

$$\mu = I_0 + \int_0^T c_p dT - Ts_0 + R_i T \ln p - \int_0^T \frac{c_p}{T} dT. \quad (1.28)$$

Обозначим:

$$I_0 - s_0 T + \int_0^T c_p dT - T \int_0^T \frac{c_p}{T} dT = \mu^0(T). \quad (1.29)$$

Тогда

$$\mu = \mu^0 + R_i T \ln p. \quad (1.30)$$

Величину энтропии s_0 идеального газа при абсолютном нуле температуры установим несколько позднее.

В соответствии с формулой (1.30) удельная энергия Гиббса μ данного идеального газа определяется двумя членами. Первый зависит только от температуры, т. к. у идеального газа теплоемкость c_p , входящая в уравнение (1.29), от давления не зависит. Второй член учитывает влияние давления.

Если идеальный газ находится в растворе (в смеси идеальных газов), то он ведет себя так, как будто других газов нет, находясь под своим парциальным давлением p_i , а не под общим давлением смеси p . Выполнив тот же вывод для i -го компонента, получим то же уравнение (1.28) для химического потенциала $\bar{\mu}_i$ этого компонента в растворе. В результате можно записать

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + R_i T \ln p_i. \quad (1.31)$$

Химический потенциал идеального газа в растворе газов равен удельной энергии Гиббса того же газа в свободном состоянии при той же температуре и давлении, равном его парциальному давлению в растворе (смеси).

1.6. Химический (изобарно-изотермический) потенциал реального вещества

1.6.1. Летучесть реального газа

Льюис ввел в 1901 г. величину f , названную летучестью (по старинному — фугитивностью), определяемую из условия, чтобы для реального газа

$$\left. \begin{aligned} \mu &= \mu^0 + R_i T \ln f \quad \text{— в свободном состоянии;} \\ \bar{\mu}_i &= \mu_i^0 + R_i T \ln \bar{f}_i \quad \text{— для } i\text{-го компонента в растворе} \end{aligned} \right\} \quad (1.32)$$

Черта над \bar{f} означает, что речь идет о летучести компонента в растворе. Фактически летучесть \bar{f}_i есть физико-химический аналог парциального давления p_i .

При этом для определения \bar{f}_i накладываются два условия:

1. $\mu_i^0 \neq f(p)$, а зависит только от температуры, как и у идеального газа.
2. При $p \rightarrow 0$, когда любой газ становится идеальным, летучесть компонента в растворе $\bar{f}_i \rightarrow p_i$, а вещества в свободном состоянии $f \rightarrow p$.

Это позволяет найти зависимость летучести реального газа от температуры, давления и состава, если речь идет о растворе: $\bar{f}_i(m_i, p, T)$.

Запишем (индексы у скобки будем опускать) [4]

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, M_{j(j \neq i)}} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial M_i} \right) = \frac{\partial}{\partial M_i} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right) = \left(\frac{\partial V}{\partial M_i} \right) = \bar{v}_i. \quad (1.33)$$

(Предпоследнее равенство написано на основании первой формулы (1.20), а последнее исходя из определения парциального объема \bar{v}_i (1.4), при этом использован закон о чередовании дифференцирования).

Подставляя μ_i из формулы (1.32), получим

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, m_{j(j \neq i)}} = \bar{v}_i = \left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial p} \right) + R_i T \left[\frac{\partial (\ln \bar{f}_i)}{\partial p} \right].$$

Т. к. μ_i^0 по условию не зависит от давления, то производная $\partial \mu_i^0 / \partial p = 0$. На основании этого запишем, прибавив и вычтя в правой части $v_{\text{ид}}/R_i T$,

$$d_T \ln \bar{f}_i = \frac{\bar{v}_i}{R_i T} dp \pm \frac{v_{\text{ид}}}{R_i T} dp. \quad (1.34)$$

Здесь $v_{\text{ид}} = R_i T/p$ есть удельный объем идеального газа, взятый при том же общем давлении и той же температуре, что и парциальный объем данного компонента. Запись d_T означает частный дифференциал, который берется при постоянной температуре.

Выберем очень низкое давление раствора (смеси) газов p^* , при котором он заведомо является смесью идеальных газов, умножим левую и правую части уравнения (1.34) на $R_i T$ и проинтегрируем от p^* до p при $T = \text{const}$.

$$R_i T \ln \frac{\bar{f}_i}{\bar{f}_i^*} = \int_{p^*}^p (\bar{v}_i - v_{\text{ид}}) dp + R_i T \ln \frac{p}{p^*}. \quad (1.35)$$

Смесь идеальных газов подчиняется закону Дальтона $p_i^* = p m_i$. По условию для идеального газа $\bar{f}_i^* = p_i^*$. Тогда объединив члены с логарифмами (пока без $R_i T$, чтобы меньше писать), будем иметь:

$$-\ln \frac{p}{p^*} + \ln \frac{\bar{f}_i}{\bar{f}_i^*} = \ln \left(\frac{\bar{f}_i p^*}{\bar{f}_i^* p} \right) = \ln \left(\frac{\bar{f}_i}{\bar{f}_i^*} \frac{p_i^*}{m_i p} \right) = \ln \frac{\bar{f}_i}{m_i p}.$$

При $p \leq p^* \bar{v}_i \equiv v_{\text{ид}}$ и, следовательно, интегрировать в уравнении (1.35) можно не от p^* , а от нуля. Тогда

$$R_i T \ln \bar{f}_i = R_i T \ln m_i p + \int_0^p (\bar{v}_i - v_{\text{ид}}) dp. \quad (1.36)$$

Таким образом, если имеется зависимость $\bar{v}_i(p)$ при T и $m_i = \text{const}$, то летучесть компонента в смеси газов заданного состава при данной температуре легко рассчитывается.

В смеси идеальных газов получаем, естественно, $\bar{f}_i = p m_i = p_i$.

Для чистого вещества (не в растворе) в любом агрегатном состоянии $m_i = 1$ и черта над v теряет смысл (индекс i оставим как характеристику данного вещества). Для него

$$R_i T \ln \frac{f}{p} = \int_0^p (v_i - v_{\text{ид}}) dp; \quad v_{\text{ид}} = \frac{R_i T}{p}. \quad (1.37)$$

При давлении $p = p_1$, например, величина интеграла равна заштрихованной площади на рис. 1.2. Из уравнения (1.37) следует, что летучесть f есть своеобразное «исправленное» давление, которое должен производить данный реальный газ, чтобы оказывать такое же физико-химическое действие, как идеальный газ. В смеси газов летучесть \bar{f}_i является физико-химическим аналогом парциального давления. При больших давлениях летучесть может сильно отличаться от p .

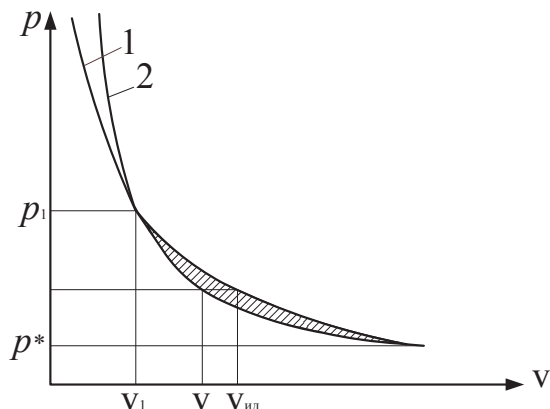


Рис. 1.2. Зависимость давления p от удельного объема v при $T = \text{const}$:
1 — идеальный газ, 2 — реальный. При $p < p^*$ обе кривые сливаются асимптотически

Надо подчеркнуть, что летучесть является изотермической или, иными словами, физико-химической функцией. Ее нельзя использовать в уравнении состояния, дающем зависимость p от v , т. е. кривая 2 на рис. 1.2 не является зависимостью летучести от v . Например, при $p = p_1$ удельные объемы v_1 реального и идеального газов равны друг другу, но f отличается от p_1 , поскольку величина $R_i T \ln(f/p_1)$ в формуле (1.37) равна заштрихованной площади, а не нулю.

Поскольку \bar{v}_i , v и $v_{ид}$ зависят от температуры, летучесть также изменяется при изменении температуры при том же давлении. Уравнения (1.36) и (1.37) дают зависимость летучести от давления при данной температуре.

В § 1.3 указано, что раствор, в котором парциальные молярные объемы компонентов одинаковы при всех концентрациях и равны их удельным объемам в свободном состоянии при давлении и температуре раствора, называется идеальным. Это определение справедливо

для любого агрегатного состояния. Например, идеальным является раствор (сплав) золота и серебра.

Из уравнения (1.36) при $\bar{v}_i = v_i \neq v_{ид}$ с учетом формулы (1.37):

$$\ln \bar{f}_i = \ln m_i p + \int_0^p \frac{v_i - v_{ид}}{R_i T} dp = \ln m_i p + \ln \frac{f_i}{p}, \quad (1.38)$$

откуда

$$\bar{f}_i = m_i f_i. \quad (1.39)$$

Это — правило Льюиса и Рендалла, полученное ими для идеальных газовых смесей реальных газов. В идеальной газовой смеси летучесть каждого газа равна произведению его мольной доли на ту летучесть, которую имел бы этот газ в свободном состоянии при температуре и общем давлении смеси.

Это уравнение, а следовательно, и это правило справедливы для любого агрегатного состояния.

В заключение этого параграфа хотелось бы обратить внимание на мощь термодинамики. Зная как меняется объем раствора с добавлением данного компонента в термобаростате, можно найти летучесть \bar{f} этого компонента, а через нее — химический потенциал $\bar{\mu}$. А используя его, как увидим дальше, можно рассчитать равновесие химической реакции с участием этого компонента.

1.6.2. Летучесть компонента в конденсированной фазе

Возьмем однокомпонентную двухфазную систему в состоянии равновесия в термобаростате. Если система не совершает работу против внешних немеханических сил, то изменение ее энергии Гиббса $dG = \sum \bar{\mu}_i dM_i = 0$ происходит в соответствии с уравнением (1.22). Значит, если в равновесных условиях компонент переходит из газовой фазы в конденсированную (или наоборот), то $dG = \mu_k dM_k + \mu_r dM_r = 0$. Здесь индексами «к» и «г» обозначены конденсированная и газовая фазы. Поскольку система закрытая, то общее число частиц в ней не меняется, т. е. $dM_k + dM_r = 0$. Следовательно, $\mu_k dM_k - \mu_r dM_k = 0$ или

$$\mu_k = \mu_r. \quad (1.40)$$

Попутно заметим, что именно здесь проявляются свойства величины μ как потенциала. Две фазы приходят друг с другом в равновесие, когда выравниваются их химические потенциалы $\mu_{\text{г}} = \mu_{\text{к}}$. Если потенциалы не равны, то равновесия нет, т. е. вещество будет переходить из одной фазы в другую.

Важно подчеркнуть, что равенство справедливо при отсутствии немеханических сил, действующих в системе и на систему. Если между фазами действуют какие-то силы, например поверхностное натяжение, то равенства химических потенциалов этих фаз в равновесной системе не будет. К этому вопросу вернемся в § 7.4.

Перепишем выражение (1.32) для компонента, находящегося в обеих фазах в свободном состоянии

$$\mu_{\text{к}} = \mu^0 + R_i T \ln f_{\text{к}},$$

$$\mu_{\text{г}} = \mu^0 + R_i T \ln f_{\text{г}}.$$

По условию, наложенному при введении летучести, величина μ^0 в обоих уравнениях одна и та же и равна энергии Гиббса данного вещества в идеально-газовом состоянии при $p = 1$ атм. Пусть не смущает то обстоятельство, что при некоторых температурах это вещество при $p = 1$ атм не бывает не только в идеально-газовом, но и вообще в газовом состоянии (например, железо при обычных температурах и $p = 1$ атм). μ^0 есть чисто расчетная величина, ее можно посчитать, зная энергетическое состояние молекул данного вещества и не учитывая их взаимодействие (поскольку газ — идеальный).

Из написанных уравнений ясно, что $f_{\text{к}} = f_{\text{г}}$: *летучесть конденсированной фазы равна летучести ее сухого насыщенного пара, находящегося с ней в равновесии*. Летучесть пара (газа) по порядку величины близка к давлению этого пара. Следовательно, летучесть конденсированного вещества близка к давлению насыщенного пара этого вещества при данной температуре. Отсюда, кстати, и происходит название «летучесть». Разница между летучестью вещества в конденсированной фазе и давлением его насыщенного пара тем меньше, чем ближе пар к состоянию идеального газа, в частности, чем меньше давление насыщенного пара при данной температуре.

1.7. Активность

У большинства твердых и жидких веществ при комнатной температуре $f_k = p_s$ с большой степенью точности. Это — очень низкие цифры. Например, давление насыщенного водяного пара при $t = 25^\circ\text{C}$ $p_s = 0,0333$ атм, а у твердых тел, сублимирующих при этой температуре, цифра еще ниже (у нафталина $p_s = 0,105 \cdot 10^{-4}$ атм, а у железа — вообще астрономически низкая). Оперировать такими цифрами в практических расчетах неудобно.

Еще более важно то обстоятельство, что летучесть конденсированных фаз слабо зависит от давления, под которым они находятся. Это легко показать. Из первого уравнения (1.20), записанного для одного моля однокомпонентной системы, $\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial p}\right)_T = v_k$.

С другой стороны, из первого уравнения (1.32), записанного для конденсированной фазы, $\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial p}\right)_T = R_i T \left[\frac{\partial (\ln f_k)}{\partial p} \right]_T$, поскольку μ^0 по условию берется в идеально-газовом состоянии при $p = 1$ атм, т.е. от давления эта величина уже не зависит.

Приравняв правые части этих двух уравнений, возьмем интегралы от левой и правой частей полученного равенства

$$\int_{f_s}^f d_T (\ln f_k) = \int_{p_s}^p \frac{v_k}{R_i T} dp. \quad (1.41)$$

Здесь под величиной f_s понимается летучесть конденсированной фазы, находящейся только под давлением своего насыщенного пара p_s . Считая удельный объем v_k конденсированной фазы (например, воды) не зависящим от давления p , под которым она находится, получим после интегрирования и подстановки пределов

$$\ln \frac{f}{f_s} \cong \frac{v_k}{R_i T} (p - p_s). \quad (1.42)$$

Эта формула справедлива при давлении p , не очень близком к критическому. Принимая в первом приближении $p v_r = R_i T$, будем иметь

$$\ln \frac{f}{f_s} \cong \frac{v_k}{v_r} \left(1 - \frac{p_s}{p} \right).$$

Поскольку обычно $v_k \ll v_r$ (для воды, например, при $p \ll p_{кр}$ отношение $v_k/v_r \cong 0,001$), $\ln f/f_s \cong 0$, т. е. $f = f_s$ вне зависимости от давления p при не очень высоких его значениях.

Учитывая эти два обстоятельства, для конденсированных фаз вместо летучести обычно используют *активность*.

Под активностью компонента в растворе или в свободном состоянии понимается отношение летучести компонента в рассматриваемом состоянии к его летучести в специально выбранном стандартном состоянии.

$$\bar{a}_i = \frac{\bar{f}_i}{f^0}; \quad a = \frac{f}{f^0}. \quad (1.43)$$

Для жидкостей и твердых тел за стандартное принимается их состояние при $p = 1$ атм и данной температуре.

Для газов — их гипотетическое состояние, которое они имели бы при $p = 1$ атм и данной температуре, если бы они были идеальными. Проще говоря, для газов $f^0 = 1$ атм и $a = f$.

Таким образом для газов активность и летучесть почти синонимы, с той лишь разницей, что активность безразмерна, а летучесть измеряется в физических атмосферах.

Смыслом введения активности является то, что активность твердого и жидкого вещества в свободном состоянии при небольшом давлении равна единице.

Введение разных стандартных состояний для газов и конденсированных фаз, конечно, нарушает общность изложения материала, но упрощает практические расчеты для систем, имеющих компоненты в конденсированном состоянии. Сложности возникают при давлениях, близких к критическим и превышающих их, когда отсутствует физически обоснованная граница между жидкостью и паром.

В газовых растворах $\bar{a}_i \equiv \bar{f}_i$. В жидких и твердых растворах, чтобы сохранить единообразие, за стандартное принимают состояние компонента при $p = 1$ атм и данной температуре, как и для свободного компонента, т. е. для них летучесть в стандартном состоянии равна f^0 . Для идеального раствора, как отмечалось выше, $\bar{f}_i = m_i f_i$. Для реальных растворов вводят коэффициент активности, позволяющий соотнести расхождение между реальным и идеальным раствором. Этот коэффициент равен отношению летучести в реальном растворе к летучести в идеальном

$$\gamma_i = \frac{\bar{f}_i}{m_i f_i} = \frac{\bar{f}_i f_i^0}{f_i^0 f_i m_i} = \frac{\bar{a}_i}{a_i m_i}. \quad (1.44)$$

Также он представляет собой *отношение активности компонента в данном растворе к активности, которую имел бы тот же компонент в идеальном растворе того же состава*, и имеет смысл только для раствора (в том числе и газового).

Вопросы к главе 1

1. Какие величины называются экстенсивными?
2. К какому параметру относят удельные величины в химической термодинамике?
3. Что является раствором?
4. Что отделяет термодинамическую систему от окружающей среды?
5. В чем отличие между фазой и агрегатным состоянием?
6. Какие величины называются парциальными?
7. В каком случае нельзя использовать уравнение аддитивности?
8. Какие растворы являются идеальными?
9. Для каких парциальных величин можно записать уравнение Гиббса — Дюгема?
10. Что такое свободная энергия Гиббса?
11. Чему равна работа, совершаемая в равновесном процессе в термобаростате против внешних немеханических сил?
12. Чему равен химический потенциал идеального газа?

Глава 2.

РАВНОВЕСИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ЕГО УСТОЙЧИВОСТЬ

2.1. Общие условия термодинамического равновесия физико-химических систем

Всякую систему можно характеризовать двумя группами параметров: внешними и внутренними.

Внешние параметры — величины, определяемые положением тел, не входящих в рассматриваемую термодинамическую систему. Например, можно выбрать объем, поскольку он определяется положением внешних тел, напряжение силового поля и т. д.

Внутренние параметры — величины, которые определяются совокупным движением и распределением в пространстве входящих в систему частиц: плотность, давление, энергия и т. д.

В рамках термодинамики постулируется следующее основное положение: *состояние равновесия термодинамической системы определяется температурой и внешними параметрами, характеризующими отношение системы к внешним телам*. Следовательно, все значения внутренних параметров определяются значениями температуры и внешних параметров. Если, например, заданы температура, объем и масса вещества, то его давление, внутренняя энергия, энтропия и т. д. определяются для равновесного состояния из уравнения состояния.

Строго говоря, вся классическая термодинамика построена на понятиях, пригодных только для равновесных процессов. Базаров [2] пишет: «Термодинамическими системами обычно называют не всякие макроскопические системы, а только те из них, которые находятся в термодинамическом равновесии.... Термодинамическими пара-

метрами называют те параметры, которые характеризуют систему в ее термодинамическом равновесии».

Если система не находится в равновесии с окружающей средой, то такого соответствия между внутренними и внешними параметрами уже не будет. Например, в объем, заполненный перегретым паром, введем жидкость. При тех же внешних параметрах его внутренние параметры изменятся и будут меняться в неравновесном процессе тепло-массообмена между фазами.

Что будет с системой, выведенной из состояния равновесия? Этот вопрос важен потому, что в реальных термодинамических системах всегда существуют флуктуации, отклоняющие внутренние параметры от равновесных. Вернется система к прежнему состоянию равновесия или возникшая флуктуация будет самопроизвольно развиваться? Говоря математическим языком, вопрос сводится к тому, является ли равновесие устойчивым или нет.

Рассмотрим отдельно системы при задании различных внешних параметров.

2.1.1. Замкнутая термодинамическая система с постоянным числом частиц M

Она не обменивается с окружающей средой ни теплотой ($\delta Q = 0$), ни работой ($\delta W = 0$, $pdV = 0$), следовательно, в соответствии с первым законом термодинамики $dU = 0$. Таким образом, систему характеризует постоянство параметров: U , V , $M = \text{const}$. В системе, выведенной из состояния равновесия и предоставленной самой себе, будут протекать неравновесные процессы, характеризующиеся основным уравнением термодинамики для них

$$TdS > dU + pdV \quad (2.1)$$

(напомним, что оно вытекает из уравнения первого закона термодинамики $\delta Q = dU + pdV$ и второго закона для неравновесных процессов $dS > \delta Q/T$).

Т.к. $dV = 0$ и $dU = 0$, то $dS > 0$: энтропия замкнутой системы при протекании в ней неравновесных процессов возрастает. Когда эти процессы прекратятся и наступит равновесие, энтропия системы достигнет максимума.

Следовательно, общим условием равновесия замкнутой термодинамической системы с окружающей средой является максимум ее энтропии.

Здесь нужно вспомнить некоторые сведения из математики. Если бы энтропия была функцией одной переменной x , ее максимуму соответствовало бы $dS/dx = 0$ и $d^2S/dx^2 < 0$. В нашем случае энтропия зависит от ряда величин (внутренних параметров при заданных внешних). Она должна стремиться к максимуму при изменении каждой из них после нарушения равновесия, если система стремится к равновесию. Равновесие наступит при равенстве нулю всех первых частных производных и отрицательности так называемой квадратичной формы (аналога полного дифференциала, но 2-го порядка): $d^2S < 0$.

2.1.2. Система с постоянным числом частиц в термобаростате ($p, T, M = \text{const}$)

Подстановка в уравнение (1.14) неравенства (2.1) дает:

$$dG < Vdp - SdT. \quad (2.2)$$

В термобаростате $dp = dT = 0$, следовательно, $dG < 0$.

В самопроизвольных процессах, проходящих в системе с постоянным числом частиц при $p, T = \text{const}$, энергия Гиббса системы уменьшается. Система придет в равновесие, когда величина G достигнет минимального значения, т. е. когда полный дифференциал от G будет равен нулю, а квадратичная форма — положительна: $dG = 0$ и $d^2G > 0$.

Проиллюстрируем сказанное с помощью геометрической интерпретации уравнений. В замкнутой системе ($M = \text{const}$) удельная энергия Гиббса после возмущения подчиняется уравнению $\mu = f(p, T)$. Функция от двух переменных в трехмерных координатах представляет собой поверхность (см. рис. 2.1). В точке $\mu_{\text{мин}}$, где ее значение минимально, первые частные производные по любому горизонтальному направлению, $\left(\frac{\partial \mu_{\text{мин}}}{\partial T}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$, равны нулю, т. е. полный дифференциал $d\mu = 0$. Это говорит о том, что система находится в равновесии с окружающей средой. Если из-за флуктуации (т. е. изменения p или T) величина μ изменится, система выйдет из состояния равновесия. В ней

начнутся самопроизвольные, т. е. неравновесные процессы. Функция, изображенная на рис. 2.1, такова, что при флуктуации, т. е. отклонении от точки $\mu_{\text{мин}}$, величина μ возрастет. Как говорилось выше, в неравновесном процессе энергия Гиббса уменьшается, поэтому в итоге процесса система вернется в точку минимума. Следовательно, равновесие системы устойчиво по отношению к этой флуктуации.

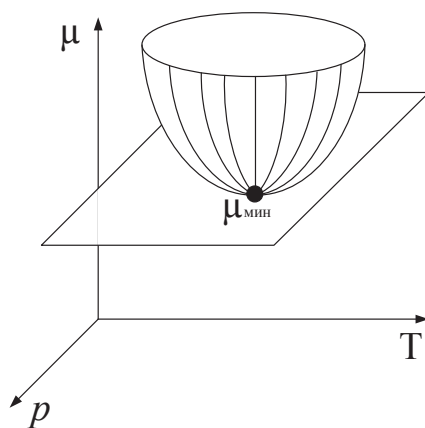


Рис 2.1. Геометрическая интерпретация функции, характеризующейся устойчивым равновесием

Проведем на рис. 2.1 вертикальную плоскость, параллельную плоскости μT и проходящую через точку $\mu_{\text{мин}}$. Сечение поверхности функции этой плоскостью образует кривую с минимумом в точке $\mu_{\text{мин}}$. Производная $\frac{\partial \mu}{\partial T} \equiv \frac{d\mu}{dT}$ в точках этой кривой, лежащих левее точки μ ,

отрицательна и уменьшается по абсолютной величине, т. е. увеличивается в алгебраическом смысле, становясь равной нулю в точке $\mu_{\text{мин}}$, после чего продолжает увеличиваться. Следовательно, она — возрастающая функция от T , значит, $\frac{d^2 \mu}{dT^2} \equiv \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p$ положительная. Положи-

тельность производной $\frac{d^2 \mu}{dp^2} \equiv \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T$ доказывается аналогично. Ска-

занное иллюстрирует минимальность энергии Гиббса в точке устойчивого равновесия: $d\mu = 0$; $d^2 \mu > 0$.

Казалось бы, что все это — очевидные вещи. Однако, перевернем изображенную на рис. 2.1 чашку вверх дном. Точка минимума станет

точкой максимума. Первые производные $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p$ по-прежнему равны нулю, т. е. система в этой точке находится в равновесии с окружающей средой. Но это равновесие неустойчиво. Если произойдет флуктуация (например, небольшое увеличение температуры), то величина μ уменьшится в соответствии с уравнением “поверхности перевернутой чашки”. Система станет неравновесной, а мы знаем, что при стремлении ее к равновесию энергия Гиббса уменьшается. Следовательно, система еще дальше уйдет от равновесного состояния и в него уже не вернется. Для определенности заметим, что в природе таких систем нет именно потому, что они неустойчивы.

2.1.3. Система с переменным числом частиц в термобаростате ($p, T, M \neq \text{const}$)

В предыдущем параграфе рассматривались системы, состоящие либо из одного вещества, либо из нескольких веществ, обмен между которыми отсутствует. Если же различные вещества системы могут взаимодействовать друг с другом, например, вступать в химические реакции, то любое из свойств системы зависит не только от двух параметров (в данном случае, p и T), но и от соотношения между массами компонентов системы. В этом случае основное уравнение термодинамики для равновесных процессов имеет вид:

$$TdS = dU + pdV - \sum \bar{\mu}_i dM_i,$$

где $\sum \bar{\mu}_i dM_i$ представляет собой работу химических сил в системе.

В неравновесных процессах энтропия возрастает по сравнению с ее изменением в равновесных процессах. Следовательно, в неравновесных процессах

$$TdS > dU + pdV - \sum \bar{\mu}_i dM_i. \quad (2.3)$$

По определению энергия Гиббса $G = U - TS + pV$ (уравнение (1.11)). С другой стороны, $G = \sum \bar{\mu}_i M_i$. В равновесном состоянии эти две величины, естественно, равны друг другу. Для анализа неравновесных процессов введем потенциал $B = U + pV - TS - \sum \bar{\mu}_i M_i$, равный нулю в системе, находящейся в равновесии с окружающей средой. Прибавим

к правой части неравенства (2.3) dB , а к левой — равную ей величину $d(U + pV - TS - \sum \bar{\mu}_i M_i)$. После сокращения получим:

$$-SdT + Vdp - \sum M_i d\bar{\mu}_i > dB. \quad (2.4)$$

Если в качестве независимых внешних параметров приняты p , T и $\bar{\mu}$, то при $p, T, \bar{\mu} = \text{const}$ $dB < 0$. Следовательно, в неравновесных процессах при $p, T, \bar{\mu} = \text{const}$ потенциал B уменьшается, стремясь к минимуму (нулю). Если система пришла в равновесие с окружающей средой, то все ее внутренние параметры (U, S, M_i, V) определяются значениями внешних (заданных в данном случае p, T и $\bar{\mu}$), т. е. $G = \sum \bar{\mu}_i M_i = U - TS + pV$ и $dB = d(U - TS + pV - \sum \bar{\mu}_i M_i) = 0$. Если же система не находится в равновесии, то внутренние параметры имеют значения, не соответствующие внешним, тогда $dB < 0$.

Итак, условие устойчивого равновесия системы с переменным числом частиц при $p, T, \bar{\mu} = \text{const}$ есть:

$$dB_{p,T,\bar{\mu}_i} = 0; \quad d^2 B_{p,T,\bar{\mu}_i} > 0. \quad (2.5)$$

Анализ, выполненный в предыдущих трех параграфах, показал, что при задании различных внешних параметров условия устойчивого равновесия оказываются различными:

- в замкнутой системе с постоянным числом частиц (при $V, U, M = \text{const}$) — максимум энтропии S ;
- в системе с постоянным числом частиц в термобаростате — (при $p, T, M = \text{const}$) — минимум энергии Гиббса G ;
- в системе с переменным числом частиц в термобаростате (при $p, T, \bar{\mu} = \text{const}$) — минимум потенциала B (равный нулю).

2.2. Анализ общих условий равновесия и устойчивости

Самопроизвольным называется процесс изменения внутренних параметров системы при постоянных (заданных) внешних параметрах. Фактически мы исходили из положения, что все самопроизвольные процессы неравновесны, а в неравновесных процессах энтропия возрастает.

Если пользоваться разработанным Гиббсом методом термодинамических потенциалов, то с точки зрения стремления к равновесию энтропия есть один из многих потенциалов². Однако, есть другой, более поздний метод исследования неравновесных процессов, дающий, в частности, и условия равновесия термодинамической системы. Он исходит непосредственно из закона увеличения энтропии в неравновесных процессах. Это — метод неравновесной термодинамики, основные идеи которого были сформулированы Де Донде, а сам метод развит Пригожиным, Де Гроотом, Дефэем и другими представителями бельгийской школы [3–6].

Он базируется на основном уравнении

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (2.6)$$

где $d_e S$ — энтропия, переданная извне (external), т. е. изменение энтропии, связанное с равновесным теплообменом системы с окружающей средой или (для открытых систем) переданная извне с массой вещества. Для закрытой системы $d_e S = \delta Q/T$.

$d_i S$ — энтропия, произведенная в системе из-за неравновесности процессов (internal). Можно записать $d_i S = \delta Q'/T$, где $\delta Q'$ — «нескомпенсированная теплота» (ее ввел еще Клаузиус).

Величина производства энтропии ($d_i S$) в неравновесных процессах положительна, а в равновесных равна нулю.

Это — самая общая характеристика неравновесных процессов. Ее использование позволяет осуществить анализ равновесия для любых условий. Делается это следующим образом: изменим параметры системы на бесконечно-малую величину, например, переведем небольшую часть пара в жидкость и посмотрим каким будет $d_i S$ при таком изменении. Если отрицательным, значит, система самопроизвольно будет стремиться к прежнему положению, ибо этот переход связан с производством энтропии $d_i S > 0$: система устойчива по отношению к этому возмущению. Если она устойчива ко всем возмущениям, значит, она находится в устойчивом равновесии. Если при внесенном возмущении величина $d_i S$ положительная, значит, обратно система самопроизвольно не вернется: она находилась в неустойчивом равновесии.

² Строго говоря, энтропия не является потенциалом в полном смысле этого слова, в отличие от энергии Гиббса [2], но мы в эти тонкости вдаваться не будем.

Состояние A является устойчивым по отношению к возмущению, переводящему систему в состояние A' , если производство энтропии, сопровождающее этот процесс, отрицательно: $dS_{i, A A'} < 0$ или $dQ' < 0$ (так как $dS_i = dQ'/T$).

При этом на систему обязательно накладываются дополнительные условия, ограничивающие возможность изменения внешних параметров, иначе задача будет просто не определена. Например, $U, V, M = \text{const}$. При этих условиях энтропия в систему не вносится ни с теплотой (система адиабатна), ни с массой (система — закрытая), т. е. $dS = d_i S$. Т. к. в неравновесном процессе $d_i S > 0$, то $dS > 0$. Следовательно, условием равновесия является максимум энтропии, как было показано выше при $U, V, M = \text{const}$.

Однако, скажем, при $p, T, M = \text{const}$ энтропия может меняться не только за счет ее производства, но и из-за теплообмена с окружающей средой. Здесь условие $dS < 0$ не годится (хотя $d_i S < 0$ по-прежнему справедливо). Вместо этого получили в § 2.1.2 $\Delta G > 0$, т. е. роль потенциала играет G .

Это показывает, что метод потенциалов является менее общим, чем метод производства энтропии. Но он был введен Гиббсом исторически раньше и поэтому шире распространен. Оба они, естественно, приводят к одинаковым результатам, как видно из изложенного для случая, когда заданы внешние параметры $U, V, M = \text{const}$. В дальнейшем мы будем пользоваться методом потенциалов.

Из описанного ранее ясно, что равенство $dG = 0$ (равенство нулю полного дифференциала при заданных внешних условиях) просто характеризует равновесие системы. Так как в системе с постоянным числом частиц, например, $G = f(p, T, M)$, то при $p, T, M = \text{const}$, $G = \text{const}$, т. е. $dG = 0$.

Условие $d^2 G > 0$ является условием устойчивости этого равновесия. При $d^2 G < 0$ равновесие неустойчиво, а при $d^2 G = 0$ оно безразлично к внесенному возмущению (т. е. после возмущения система так и останется в том положении, в которое ее перевело возмущение). Таким образом, анализируя общие условия равновесия системы, нужно ответить на два вопроса:

1. Какие следствия вытекают из того факта, что система находится в равновесии?
2. Каковы необходимые и достаточные условия устойчивости этого равновесия?

2.2.1. Параметры, определяющие равновесие системы

Сначала ответим на первый вопрос. В качестве конкретного примера рассмотрим равновесие двух фаз одного и того же вещества, например, воды и ее пара, при $V, U, M = \text{const}$. В этом случае условие равновесия системы сводится к равенству $dS = 0$ при некотором изменении любого внутреннего параметра. Поскольку внутренние параметры связаны друг с другом и с внешними параметрами уравнениями баланса и состояния, невозможно произвольно менять все параметры в реальной системе. Можно давать системе только так называемые виртуальные возмущения (virtual — в данном случае допустимые с точки зрения физических законов).

Выберем в нашем случае в качестве независимых внутренних параметров массу, объем и внутреннюю энергию одной из фаз: M_1, V_1, U_1 . Тогда при заданных внешних параметрах ($M, V, U = \text{const}$) параметры второй фазы (M_2, V_2, U_2) определятся из уравнений баланса, т. е. они являются зависимыми. Для удобства будем пользоваться удельными величинами.

Виртуальные изменения системы ограничиваются наложенными на нее условиями

1. $\delta U = 0$; 2. $\delta V = 0$; 3. $\delta M = 0$ в соответствии с уравнениями, связывающими параметры, и $\delta S = 0$ — условие равновесия. Буквой δ обозначаются дифференциально-малые изменения и возмущения. Из наложенных ограничений вытекает:

$$1. M = M_1 + M_2; \delta M_1 + \delta M_2 = 0.$$

Т. к. $V_i = v_i M_i$ и $\delta V_1 + \delta V_2 = 0$, то:

$$2. V = V_1 + V_2; v_1 \delta M_1 + M_1 \delta v_1 + v_2 \delta M_2 + M_2 \delta v_2 = 0.$$

$$3. U = u_1 M_1 + u_2 M_2; \text{аналогично: } M_1 \delta u_1 + u_1 \delta M_1 + M_2 \delta u_2 + u_2 \delta M_2 = 0.$$

$$4. \text{Исходя из того, что } S = s_1 M_1 + s_2 M_2 \text{ и } \delta S = 0:$$

$$M_1 \delta s_1 + s_1 \delta M_1 + M_2 \delta s_2 + s_2 \delta M_2 = 0.$$

Введя внутренние параметры, появляется возможность рассматривать процесс в каждой фазе отдельно как равновесный. То есть считаем, что в объеме каждой фазы параметры во всех точках одинаковы, но различные для разных фаз, что вызывает тепло- и массообмен между ними.

Следовательно:

$$T_1 \delta s_1 = \delta u_1 + p_1 \delta v_1; \quad T_2 \delta s_2 = \delta u_2 + p_2 \delta v_2.$$

Подставив δs_1 и δs_2 в условие 4, получим:

$$4'. \frac{M_1}{T_1}(\delta u_1 + p_1 \delta v_1) + s_1 \delta M_1 + \frac{M_2}{T_2}(\delta u_2 + p_2 \delta v_2) + s_2 \delta M_2 = 0.$$

Выразим вариации зависимых величин (с индексом 2) через вариации независимых (с индексом 1):

$$\text{из 1: } \delta M_2 = -\delta M_1,$$

$$\text{из 2: } M_2 \delta v_2 = -M_1 \delta v_1 + \delta M_1 (v_2 - v_1),$$

$$\text{из 3: } M_2 \delta u_2 = -M_1 \delta u_1 + \delta M_1 (u_2 - u_1).$$

Подставим все эти выражения в условие 4':

$$M_1 \frac{\delta u_1 + p_1 \delta v_1}{T_1} + \frac{-M_1 \delta u_1 + (u_2 - u_1) \delta M_1 + p_2 [-M_1 \delta v_1 + \delta M_1 (v_2 - v_1)]}{T_2} + s_1 \delta M_1 - s_2 \delta M_1 = 0.$$

Соберем члены у независимых вариаций

$$M_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta u_1 + M_1 \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta v_1 + \left[\left(s_1 - \frac{u_1 + p_1 v_1}{T_2} \right) - \left(s_2 - \frac{u_2 + p_2 v_2}{T_2} \right) \right] \delta M_1 = 0.$$

Так как вариации δu_1 , δv_1 и δM_1 независимы, то отсюда следует:

$$\text{а) } \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0; T_1 = T_2 = T \text{ — условие термического равновесия: две}$$

сосуществующие фазы одного компонента имеют в состоянии равновесия одинаковые температуры.

$$\text{б) } \frac{p_1}{T} - \frac{p_2}{T} = 0; p_1 = p_2 = p \text{ — условие механического равновесия. Пред-}$$

полагалось, что никакие силы между фазами не действуют.

$$\text{в) } s_1 - \frac{u_1 + p v_1}{T} = s_2 - \frac{u_2 + p v_2}{T}.$$

Так как $u + p v - T s = \mu$, то отсюда следует: $\mu_1 = \mu_2$ — условие химического равновесия (опять-таки в предположении отсутствия межфазных сил).

Итак: рассматривая условие $dS = 0$ равновесия двухфазной закрытой адиабатно-изолированной системы при $V = \text{const}$, приходим к выводу, что достаточным условием равновесия между фазами является

равенство их температур, давлений и химических потенциалов (собственно, равенство температур контактирующих фаз в термодинамике постулируется как определение температуры).

Можно рассматривать равновесие при задании других внешних параметров, например, p , T , $M = \text{const}$, из которых получается $dB = 0$. Результаты будут теми же.

Следовательно, в равновесной системе при отсутствии внешних немеханических и межфазных сил давление, температура и химический потенциал имеют во всех точках системы одинаковое значение.

На первый взгляд это утверждение тривиально, однако, это не так. Дальше видно, что при наличии межфазных сил давление в разных фазах различается.

Это — достаточное условие. Необходимое условие в рамках классической термодинамики доказать нельзя, так как невозможно написать уравнения связи между параметрами неравновесной системы в общем случае.

Из сказанного следует, что движущей силой для теплоты является температура (если $T_1 \neq T_2$, теплота будет передаваться из одной фазы в другую), для переноса массы — давление, а для диффузии и массоотдачи, т. е. взаимного переноса массы — химический потенциал μ . Если $\mu_1 \neq \mu_2$, между фазами будет перенос массы.

2.2.2. Устойчивость термодинамической системы

Рассмотрим однородную систему, находящуюся в состоянии равновесия. Выделим в ней небольшой объем (подсистему). В системе всегда имеются флуктуации, отклоняющие параметры выбранного объема от равновесных значений. Если эти отклонения не выводят подсистему из состояния равновесия, значит, выбранная подсистема устойчива, т. е. система устойчива в каждой точке. Считаем, что на границах выбранного объема (подсистемы) внешние для нее параметры — давление p , температура T и состав среды системы, характеризуемый ее химическим потенциалом $\bar{\mu}$, постоянны: $p, T, \bar{\mu} = \text{const}$. При такой постановке количество вещества в подсистеме может меняться (например, из-за диффузии).

Строгий анализ условия $d^2B > 0$ достаточно сложен математически. Поэтому поступим проще: найдем только необходимые условия

устойчивости равновесия. Пусть состояние, характеризующее внешними параметрами p , T и μ , устойчиво. Следовательно, для него потенциал можно записать в виде уравнения (2.7)

$$B = U - TS + pV - \sum \bar{\mu}_i M_i = 0. \quad (2.7)$$

Изменим немного внутренние (в данной задаче) параметры S , V , M , сопряженные с заданными внешними параметрами. Изменится и внутренняя энергия U . Это все выведет подсистему из равновесия, следовательно,

$$U' - TS' + pV' - \sum \bar{\mu}_i M_i' > 0. \quad (2.8)$$

Здесь штрихом отмечены измененные параметры.

Но выведенная из равновесия подсистема (выделенный нами объем) могла бы находиться в равновесии с окружающей ее системой при других параметрах последней: p' , T' , $\bar{\mu}_i'$. Тогда для подсистемы было бы верно соотношение (2.9)

$$U' - T'S' + p'V' - \sum \bar{\mu}_i' M_i' = 0. \quad (2.9)$$

При отклонении подсистемы от этого равновесия за счет изменения S' , V' и M_i' на S , V и M_i внутренняя энергия U тоже примет прежнее значение (без штриха), т. к. она является функцией S , V и M_i . Для этого нового состояния подсистемы справедливо соотношение (2.10)

$$U - T'S + p'V - \sum \bar{\mu}_i' M_i > 0, \quad (2.10)$$

так как она не находится в равновесии с системой, имеющей параметры T' , p' и $\bar{\mu}_i'$.

Обозначим: $\Delta T = T' - T$; $\Delta p = p' - p$; $\Delta \bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i' - \bar{\mu}_i$, $\Delta U = U' - U$.

Вычитая выражение (2.7) из (2.8) и (2.9) из (2.10), найдем

$$\Delta U - T\Delta S + p\Delta V - \sum \bar{\mu}_i \Delta M_i > 0, \quad (2.11)$$

$$-(\Delta U - T'\Delta S + p'\Delta V - \sum \bar{\mu}_i' \Delta M_i) > 0. \quad (2.12)$$

Здесь $\Delta S = S' - S$; $\Delta V = V' - V$; $\Delta M_i = M_i' - M_i$; $\Delta U = U' - U$.

Складывая выражения (2.11) и (2.12), окончательно получим уравнение (2.13)

$$\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V + \sum \Delta \bar{\mu}_i \Delta M_i > 0. \quad (2.13)$$

Если система находится в устойчивом равновесии, это неравенство должно выполняться при изменении любого параметра. Т. к. параметре-

тры T , p и $\bar{\mu}_i$ взаимно независимы, каждый член уравнения (2.13) можно рассматривать отдельно.

$$1. \Delta T \Delta S > 0, \text{ т. е. } \frac{\Delta T}{\Delta S} \Delta S^2 > 0; \frac{\Delta T}{\Delta S} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{p, \bar{\mu}_i} > 0.$$

При постоянном давлении $p = \text{const}$ и неизменном составе ($\bar{\mu}_i = \text{const}$) $\delta Q = C_p dT = T dS$, откуда $\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{p, \bar{\mu}_i} = \frac{T}{C_p}$. Следовательно, пер-

вым условием устойчивости системы является $T/C_p > 0$ или проще $C_p > 0$, т. к. абсолютная температура не может быть отрицательной. Это условие термической устойчивости. Оно означает, что при отводе теплоты от выделенного объема при $p, \bar{\mu}_i = \text{const}$ его температура должна уменьшаться. Предположим, что было бы наоборот. Пусть выделенный объем находится в равновесии с окружающей его средой. Небольшая теплоотдача из-за флуктуаций привела бы к повышению его температуры, это увеличило бы теплоотдачу, что еще больше увеличило бы температуру, и т. д.

$$2. \text{ Аналогично: } \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, \bar{\mu}_i} > 0 \text{ или } \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, \bar{\mu}_i} < 0 — \text{ условие механической}$$

устойчивости. Если при небольшом флуктуационном уменьшении объема давление в нем уменьшилось бы (а он окружен средой, оказывающей на него прежнее давление), то окружающая среда усилила бы сжатие, это еще уменьшило бы объем, — и т. д. до его исчезновения.

$$3. \left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial M_i} \right)_{p, T, \bar{\mu}_{j \neq i}} > 0. \text{ Умножив на } \Sigma M_i, \text{ получим условие диффузион-}$$

ной устойчивости в форме $\left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial m_i} \right)_{p, T, \bar{\mu}_{j \neq i}} > 0$. Его называют еще условием

химической устойчивости. Это условие означает, что химический потенциал должен быть обязательно возрастающей функцией концентрации данного компонента.

Если бы при добавлении в объем i -го компонента его химический потенциал $\bar{\mu}_i$ уменьшился бы до $\bar{\mu}'_i$, то появился бы поток i -го компонента, вызванный стремлением системы сравнять $\bar{\mu}'_i$ с $\bar{\mu}_i$ (т. к. в равновесии $\bar{\mu}_i = \bar{\mu}'_i$). Это привело бы к расслоению компонентов.

Для бинарного раствора условие $\left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial m_i}\right)_{p, T, \bar{\mu}_{j \neq i}} > 0$ является необходи-

мым и достаточным. Для более сложных растворов (тройных и т. д.) оно необходимо, но не достаточно. Достаточным условием (его можно найти из анализа квадратичной формы) в этом случае является $\left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial m_j}\right)_{p, T, \bar{\mu}_{j \neq i}} < 0$. Для бинарного раствора эти условия совпадают, т. к.

$m_1 = 1 - m_2$. Вспомним: $\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + R_i T \ln \bar{f}_i = \mu_i^0 + R_i T \ln f_i + R_i T \ln m_i \gamma_i = \mu_i + R_i T \ln m_i \gamma_i$, где $\gamma_i = \bar{f}_i / m_i f_i$ — коэффициент активности компонента в растворе. Т. к. $\mu_i = \mu_i^0 + R_i T \ln f_i$ есть удельная энергия Гиббса свободного i -го компонента, не зависящая от m_i , то $\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial m_i} =$

$= R_i T \left[\frac{1}{m_i} + \frac{1}{\gamma_i} \frac{\partial \gamma_i}{\partial m_i} \right] > 0$. В идеальном растворе $\gamma_i = 1$, следовательно, в нем

это условие всегда выполняется: идеальный раствор устойчив (не расслаивается) при всех значениях концентраций $m_i = 0 \div 1$. Напомним, что раствор (смесь) идеальных газов тоже является идеальным.

Используем результаты выполненного анализа для оценки устойчивости термодинамической системы, описываемой уравнением (2.14) Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R_i T, \quad (2.14)$$

в котором константы a и b характеризуют свойства конкретного вещества. На рис. 2.2 изотермы в p - v -координатах построены по этому уравнению. На участке bd производная $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$, т. е. равновесие системы

неустойчиво. Если бы система оказалась на этом участке, то она «скатилась» бы либо к точке d , либо к точке b . Разрыв кривой Ван-дер-Ваальса говорит о наличии фазового перехода вода — пар, который осуществляется по прямой ae при $p, T = \text{const}$.

До сих пор речь шла об устойчивости «в малом», т. е. по отношению к малым отклонениям от положения равновесия. Принято говорить, что это устойчивость по отношению к непрерывным изменениям. Фактически это соответствует условию $d^2 S < 0$ при $U, V, M = \text{const}$ или $d^2 B > 0$ при $p, T, \bar{\mu}_i = \text{const}$. Однако, существуют системы, устой-

чивые по отношению к непрерывным изменениям, но неустойчивые по отношению к конечным изменениям параметров.

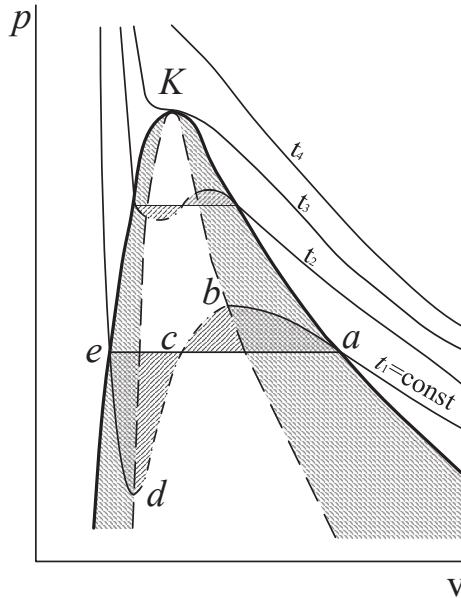


Рис. 2.2. Зоны неустойчивости (между пунктирными линиями) и метастабильных (заштрихованные) состояний уравнения Ван-дер-Ваальса

Иллюстрация такой системы на примере устойчивости/неустойчивости механической системы приведена на рис. 2.3. Шарик в положении I абсолютно неустойчив. Для термодинамической системы, скажем, при $p, T, \bar{\mu}_i = \text{const}$, это означает, что $d^2 B_{p,T,\bar{\mu}_i} < 0$, хотя $dB = 0$.

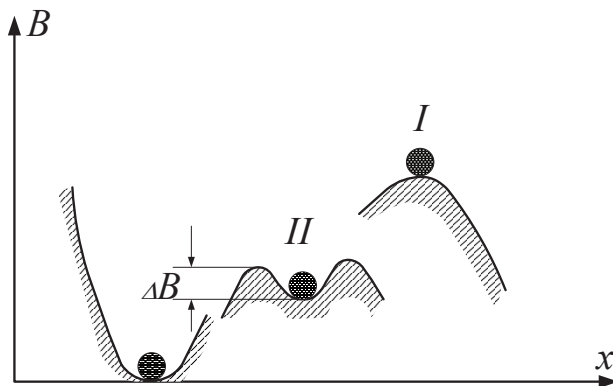


Рис. 2.3. Иллюстрация устойчивости / неустойчивости механической системы

Система находится в равновесии (притяжение шарика к земле уравновешивается реакцией опоры), но это равновесие неустойчиво по отношению к непрерывным изменениям (флуктуациям). Оно тем более неустойчиво по отношению к конечным изменениям параметра B . Шарик в положении II устойчив по отношению к непрерывным изменениям ($dB = 0$, $d^2B > 0$), но неустойчив по отношению к изменению любого из параметров x системы, которое вызовет изменение потенциала B на величину ΔB .

Состояния, устойчивые по отношению к непрерывным изменениям, но неустойчивые по отношению к конечным изменениям, называются метастабильными. Поэтому в качестве условий устойчивости термодинамической системы, кроме $d^2B > 0$, указывают еще и $\Delta B < 0$, т. е. система устойчива, если конечное возмущение не превышает величины ΔB .

Линию, объединяющую точки e на рис. 2.2, называют нижней пограничной кривой, а объединяющую точки a — верхней пограничной кривой. Положение точек a и e на изотерме выбирают так, чтобы заштрихованные на рис. 2.2 площадки сверху вниз направо равнялись друг другу. В pV -диаграмме площадь под кривой процесса эквивалентна работе против сил внешнего давления, совершаемой системой в этом процессе. Следовательно, площади под прямой ae и под кривой $abcde$ должны быть равны.

На рис. 2.2 области метастабильных состояний (их две) лежат между пограничными кривыми и линиями, объединяющими, соответственно, точки d (ее называют нижней спинодалью) и точки b (верхняя спинодаль). За пределами области, очерченной пограничными кривыми, производная $(\partial p / \partial v)_T < 0$ везде, поэтому эти состояния устойчивы.

2.3. Принцип Ле Шателье — Брауна

До сих пор рассматривалось поведение термодинамической системы при флуктуациях внутренних параметров, если внешние параметры неизменны. Что будет, если система выводится из равновесия путем изменения внешних параметров?

Система находилась в устойчивом равновесном состоянии. Произошло изменение внешних параметров. Как будет стремиться система

к новому положению равновесия? На этот вопрос отвечает эмпирический принцип Ле Шателье — Брауна. Он гласит: Система, выведенная из состояния устойчивого равновесия внешним воздействием, стремится к новому состоянию равновесия таким образом, чтобы ослабить это воздействие. Проиллюстрируем это на простом примере. Сожмем адиабатно газ в цилиндре под поршнем, т. е. увеличим внешним воздействием давление на δp . При этом температура газа увеличится, а наружная температура, определяющая состояние системы, останется прежней. Стремясь к новому положению равновесия, газ будет охлаждаться (уже в изохорном процессе при $V = \text{const}$), при этом его давление будет уменьшаться, т. е. система стремится ослабить внешнее воздействие. Математически это формулируется так: $(\delta p) \left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_{T,V} < 0$. Это

неравенство строго выводится в [3] исходя из условий устойчивости равновесия. При этом неважно из-за чего увеличивается давление, оно может возрасти и в результате химической реакции [3]. В нашем примере давление в конечном итоге будет выше исходного, но ниже, чем сразу после нанесения возмущения.

Еще несколько примеров. Сообщим теплоту смеси воды и льда. Лед будет таять, в результате чего аннулируется возрастание температуры, которое обычно сопутствует подводу теплоты к телу, не совершающему работу.

Повышение температуры вызовет дополнительное растворение соли, находившейся в насыщенном растворе, если ее растворение связано с поглощением теплоты. В противном случае при повышении температуры будет выпадение кристаллов.

Равновесие эндотермической реакции с увеличением температуры сдвигается в сторону ее более глубокого протекания (вправо, если говорить о стехиометрическом уравнении), а экзотермической — наоборот (влево).

Пропустим ток через спай двух металлов. Температура спаия будет меняться так, чтобы вызванное этим изменение ЭДС уменьшило величину суммарного тока (эффект Пельтье). Т. е., если направление ЭДС совпадает с направлением тока, то спай будет охлаждаться. Этот эффект используется в термопарах и термоэлектрогенераторах (ТЭГах).

В общем случае принцип Ле Шателье теоретически не доказан, т. е. остается эмпирическим. Более того, по мнению Гленсдорфа, он выполняется для интенсивных величин, но не всегда для экстенсивных.

2.4. Правило фаз Гиббса

Рассмотрим систему, состоящую из K компонентов, находящихся в Φ фазах. Верхний индекс у параметров будем относить к фазам, нижний — к компонентам. Пусть система находится в равновесии. Из ранее описанного ясно:

1. $T' = T'' = \dots = T^{(\Phi)} = T$.
2. $p' = p'' = \dots = p^{(\Phi)} = p$, если нет поверхностных сил.
3. Взаимодействие компонентов раствора определяется величинами их химических потенциалов (другими словами парциальных значений удельной энергии Гиббса). Опираясь на парциальные величины, можно считать, что компонент находится не в растворе, а в свободном состоянии. Следовательно,

$$\bar{\mu}'_i = \bar{\mu}''_i = \dots = \bar{\mu}^{(\Phi)}_i; i = 1, 2, \dots, K.$$

Параметры, определяющие состояние системы: p , T , плюс независимые относительные концентрации во всех фазах. Их число равно $\Phi(K - 1)$, т. к. концентрация какого-либо компонента в данной фазе будет определена, если заданы концентрации остальных $(K - 1)$ компонентов из уравнения ($\sum m_i = 1$, где m_i — мольная доля i -го компонента).

Концентрации i -го компонента во всех фазах связаны между собой равенством их химических потенциалов: если в одной фазе величина $\bar{\mu}_i$, зависящая от концентрации i -го компонента, задана, то в остальных фазах она будет такой же. Получается $(\Phi - 1)K$ уравнений равенства химических потенциалов всех K компонентов во всех фазах. В общем случае общими для системы параметрами, кроме температуры и давления, могут быть характеристики гравитационного поля, электрического поля и т. д. Обозначим число общих параметров через n . Следовательно, число независимых параметров (формула (2.15))

$$\phi = n + \Phi(K - 1) - (\Phi - 1)K \text{ или } \phi = K - \Phi + n. \quad (2.15)$$

Это и есть правило фаз Гиббса. Число ϕ параметров равновесной системы, которым можно придавать произвольные значения и с их помощью полностью описывать состояние системы, называется вариантно́стью или числом термодинамических степеней свободы системы.

Правило фаз чаще всего применяется в виде формулы (2.15). При этом не учитывается возможность протекания реакций между компонентами. Если же между ними могут протекать r линейно-независимых реакций, то вариантность системы $\varphi = (K - r) + n - \Phi$. Линейно-независимыми называются реакции, стехиометрические уравнения которых нельзя получить линейной комбинацией других реакций.

Система может быть:

- безвариантной, $\varphi = 0$, например: лед, вода, пар. $\Phi = 3$; $K = 1$; $n = 2$. Стоит изменить один параметр, как равновесие нарушается и одна фаза исчезает. Аналогично: графит, алмаз, аморфный уголь (конечно, теоретически, поскольку превращение одного в другое происходит очень медленно).
- одновариантной, $\varphi = 1$, например, вода и насыщенный пар. $\Phi = 2$; $K = 1$; $n = 2$;
- двухвариантной, $\varphi = 2$, например, перегретый пар. $\Phi = 1$; $K = 1$; $n = 2$;
- трехвариантной, $\varphi = 3$, например, смесь двух газов и т. д.

Правило фаз не нарушается, если какого-либо компонента нет в одной из фаз. Это уменьшает число уравнений и число параметров, а вариантность φ не меняется. Проще говоря, концентрация этого компонента в этой фазе уже задана — она равна нулю.

Поскольку $\varphi \geq 0$, то $\Phi - K \leq 2$. Например, две разновидности льда, вода и пар ($\Phi = 4$), не могут одновременно существовать в равновесии.

Вопросы к главе 2

1. Какие параметры называются внутренними, а какие внешними?
2. Чем определяется равновесие термодинамической системы?
3. Основные характеристики замкнутой термодинамической системы с постоянным числом частиц?
4. Что происходит с энтропией замкнутых термодинамических систем с постоянным числом частиц при протекании в ней неравновесных процессов?
5. Что происходит с энергией Гиббса при протекании самопроизвольных процессов в термодинамической системе с постоянным числом частиц и при постоянном давлении?

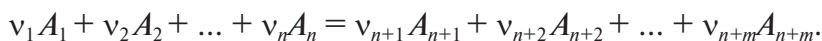
6. Что является условием устойчивого равновесия в системе с переменным числом частиц в термобаростате?
7. Какими свойствами обладает самопроизвольный процесс?
8. В чем заключается метод неравновесной термодинамики, разработанный Де Донде, Пригожиным, Де Гроотом и другими представителями бельгийской школы?
9. Какие значения принимает величина производства энтропии в равновесных и неравновесных системах?
10. В каких случаях состояние 1 является устойчивым по отношению к возмущению, которое переводит систему в состояние 2?
11. За счет чего может изменяться энтропия термодинамической системы?
12. Какой метод является более общим: метод потенциалов или метод производства энтропии?
13. Какие возможности для выполнения расчетов дает введение внутренних параметров для различных фаз?
14. Какое значение имеют температура, давление и химический потенциал в равновесии при условии отсутствия внешних немеханических и межфазных сил?
15. Что является условием химической устойчивости термодинамической системы?
16. В какую сторону сдвигается равновесие эндотермической реакции при повышении температуры?

Глава 3.

РАВНОВЕСИЕ В ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ СИСТЕМАХ

3.1. Константа равновесия химических реакций между идеальными газами

Пусть в системе из компонентов $A_1, A_2 \dots A_{n+1}, A_{n+2} \dots$ протекает реакция



Запишем эту реакцию в виде уравнения (3.1)

$$\sum_{i=1}^n v_i A_i = \sum_{j=n+1}^{n+m} v_j A_j. \quad (3.1)$$

Здесь A_1, A_2 и т. д. означают химическую формулу компонента, а v_1, v_2 и т. д. — стехиометрические коэффициенты. Например, в реакции конверсии метана водяным паром $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}$ $A_1 \equiv \text{CH}_4, v_1 = 1, A_2 \equiv \text{H}_2\text{O}, v_2 = 1, A_3 \equiv \text{H}_2, v_3 = 3$ и т. д.

Пусть прореагировало $-dM_1$ компонента A_1 . Если бы прореагировало v_1 молей A_1 , то одновременно исчезло бы v_2 молей A_2 , и т. д. Следовательно, $-dM_2 = -dM_1 \frac{v_2}{v_1}; dM_{n+1} = -dM_1 \frac{v_{n+1}}{v_1}$. Припишем стехиометрическим коэффициентам знаки: v_i — отрицательные (исчезающие компоненты), v_j — положительные (образующиеся компоненты).

Тогда

$$\frac{-dM_1}{-v_1} = \frac{-dM_2}{-v_2} = \dots = \frac{+dM_{n+1}}{+v_{n+1}} \dots$$

В упрощенном виде можно записать равенство (3.2)

$$\frac{dM_k}{v_k} = d\xi = idem \text{ (одно и то же)}. \quad (3.2)$$

Величину ξ в уравнении (3.2) называют полнотой или координатой реакции. Дело в том, что скорость исчезновения или образования каждого компонента (скорость реакции) разная, поэтому характеризовать ее удобнее отношением $d\xi$, одинаковым для всех компонентов, участвующих в реакции.

Найдем условия, при которых раствор (смесь газов), состоящий из перечисленных компонентов, будет находиться в термодинамическом (конкретно, в химическом) равновесии, т. е. реакция между ними идти не будет ни слева направо, ни справа налево. Пусть система находится в термобаростате: $p, T = \text{const}$. Как уже говорилось в начале § 1.6.2, если равновесная система не совершает работу против внешних немеханических сил, то изменение ее энергии Гиббса равно нулю

$$\sum \bar{\mu}_k dM_k = 0. \quad (3.3)$$

Подставив в формулу (3.3) вместо $dM_k = v_k d\xi$ и сократив на $d\xi$, получим основное условие равновесия химически реагирующей системы при $p, T = \text{const}$:

$$\sum \bar{\mu}_k v_k = 0. \quad (3.4)$$

Никаких предположений о свойствах веществ при его выводе не делалось, поэтому уравнение (3.4) пригодно для растворов в любом агрегатном состоянии. Напомним, что знаки у стехиометрических коэффициентов в этом уравнении: отрицательные (–) для исчезающих в реакции компонентов, положительные (+) — для образующихся.

Применим соотношение (3.4) для идеальных газов, химический потенциал $\bar{\mu}_k$ которых определяется по формуле (1.31). Подставляя $\bar{\mu}_k$, получим

$$\sum v_k \ln p_k = - \frac{\sum v_k \mu_k^0}{RT}. \quad (3.5)$$

Правая часть равенства (3.5) зависит только от температуры и типа реакции, ибо величина μ_k^0 есть удельная энергия Гиббса данного компонента в идеально-газовом состоянии при $p = 1$ атм и данной температуре T .

$\sum \nu_k \mu_k^0 = \Delta G^0$ (в числителе правой части уравнения (3.5)) есть разность удельных энергий Гиббса продуктов реакции и исходных газов при данной температуре и давлении каждого компонента, равном одной атмосфере, с учетом их стехиометрических коэффициентов. Обратим внимание, что ΔG^0 относится не к одному молю вещества, а к нескольким. Например, для реакции паровой конверсии метана: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ величина $\Delta G^0 = \mu_{\text{CO}}^0 + 3\mu_{\text{H}_2}^0 - \mu_{\text{CH}_4}^0 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0$.

Для конкретной реакции величина ΔG^0 зависит только от температуры. Обозначим отношение $\frac{\Delta G^0}{RT}$ и запишем уравнение (3.6)

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = -\ln K_p. \quad (3.6)$$

Величина K_p (в уравнении (3.6)) называется константой равновесия реакции. Тогда используя уравнение (3.5) можно записать

$$\sum \nu_k \ln p_k = \ln K_p; \quad K_p = \frac{\prod p_j^{\nu_j}}{\prod p_i^{\nu_i}}. \quad (3.7)$$

Это значит, что в равновесной смеси химически реагирующих идеальных газов при $p, T = \text{const}$ парциальные давления компонентов смеси подчиняются соотношению (3.8)

$$\frac{p_{n+1}^{\nu_{n+1}} p_{n+2}^{\nu_{n+2}} \dots}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots} = K_p. \quad (3.8)$$

Попутно заметим, что в неравновесной системе сумма $\sum_1^K \bar{\mu}_k \nu_k$ называется химическим сродством (сродством химической реакции). Эта величина определяет, возможна ли термодинамически в данных условиях написанная реакция или нет. Если $\sum \bar{\mu}_k \nu_k = 0$, то система находится в равновесии и реакция не пойдет (точнее, скорость прямой реакции будет равна скорости обратной). Если $\sum \bar{\mu}_k \nu_k > 0$, значит, сумма химических потенциалов компонентов в правой части реакции больше, чем в левой: реакция пойдет справа налево. Если $\sum \bar{\mu}_k \nu_k < 0$, то реакция пойдет слева направо. Чем больше $\sum \bar{\mu}_k \nu_k$ по абсолютной величине, тем дальше система от равновесия и тем быстрее пойдет реакция, то есть компоненты интенсивнее соединяются — у них большее сродство. Знак сродства указывает направление реакции.

Но это лишь термодинамический анализ. Скорость реакции определяется ее кинетикой. Например, гремучая смесь ($\text{H}_2 + \text{O}_2$) при ком-

натной температуре может сохраняться достаточно долго, несмотря на большое химическое сродство H_2 и O_2 в реакции $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$.

Следует подчеркнуть, что уравнение (3.8) принято писать так, что в числителе стоят продукты реакции, а в знаменателе — исходные вещества. Это вытекает из принятого ранее правила знаков для стехиометрических коэффициентов. В некоторых работах принимают противоположное правило знаков, поэтому, пользуясь таблицами для констант равновесия, надо быть внимательным.

Как бы ни шла реакция (от исходных продуктов к конечным или наоборот), все равно если система пришла в равновесие, ее состав определяется уравнением (3.8). Например, для реакции водяного газа $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$ при 1000°C $K_p = 0,6027$. Возьмем ли мы исходную смесь, состоящую только из CO_2 и H_2 , или наоборот только из H_2O и CO , все равно когда система придет в равновесие при p , $T = \text{const}$, отношение $P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} / (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}) = 0,6027$.

Поскольку энергия Гиббса (и химические потенциалы) и их «температурные» части рассчитываются по спектроскопическим данным, по ним можно рассчитать и величину константы равновесия при данной температуре. От общего давления смеси идеальных газов величина K_p , естественно, не зависит, т. к. все величины μ^0 взяты при $p = 1$ атм для каждого компонента. Для большинства распространенных реакций значения $K_p(T)$ приведены в справочниках.

Несколько слов о размерности K_p . Т. к. $\Sigma \nu_k = \Sigma \nu_j - \Sigma \nu_i = \Delta \nu$, следовательно, $[K_p] = [p]^{\Delta \nu}$ (прямые скобки означают, что речь идет о размерности величин). Если $\Delta \nu = 0$, то K_p — безразмерная величина. В противном случае она имеет размерность давления в степени $\Delta \nu$. В справочниках не всегда указывается размерность K_p , поскольку предполагается, что она очевидна из уравнения реакции. Но надо подчеркнуть, что в силу исторических причин размерность K_p при $\Delta \nu = 0$ получается в физических атмосферах, соответственно в них и нужно подставлять давления в формулах (3.7) и (3.8)³. При $\Delta \nu = 0$ их можно подставлять в любых (конечно одинаковых для всех компонентов) единицах давления.

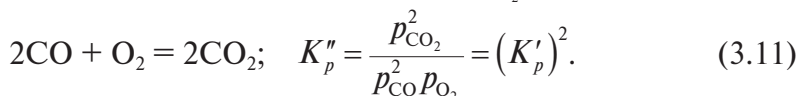
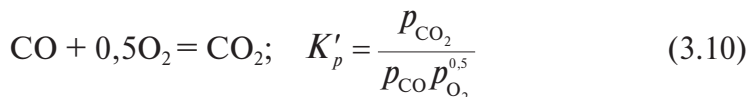
³ В некоторых справочниках, в частности в зарубежных, в последнее время приводятся константы равновесия, при использовании которых давление нужно подставлять в паскалях, а не в атмосферах. Нужно быть внимательным.

Часто состав газовой смеси задается объемными долями r_k (парциальный объем, м^3 , компонента в одном кубометре смеси). Поскольку $pr_k = p_k$, то можно записать уравнение (3.9)

$$\Pi r_k^{v_k} = \frac{K_p}{p^{\Delta v}}. \quad (3.9)$$

Отношение $\frac{K_p}{p^{\Delta v}}$ (формула (3.9)) безразмерно. Напомним, что в смеси идеальных газов объемные доли равняются мольным.

Замечание. Запишем



Следовательно, константа равновесия зависит от того, каким образом записано уравнение реакции. Это ясно из соотношения (3.6). В уравнении (3.10) ΔG^0 относится фактически на один моль CO_2 , а в уравнении (3.11) — на два моля. Поэтому $\ln K''_p = 2 \ln K'_p$, что соответствует второму равенству (3.11).

Подведем некоторый итог. Реакция между компонентами в термобаростате ($p, T = \text{const}$) протекает в направлении, уменьшающем G — энергию Гиббса системы. Когда энергия достигает минимума ($dG = 0$), система становится равновесной. В равновесной смеси идеальных газов, которые могут реагировать друг с другом, парциальные давления подчиняются уравнению $\Sigma p_k^{v_k} = K_p$. Пока энергия Гиббса не достигла минимального значения ($dG < 0$), в системе, находящейся в термобаростате, самопроизвольно идут химические реакции, уменьшающие ее. Например, если $p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1$ атм, а $p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2} = 0,4$ атм, то $p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2} / (p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}) = 16$. При $t = 1000$ °C величина K_p для реакции водяного газа равна, как было определено ранее, 0,6027. Следовательно, реакция пойдет в сторону образования H_2O и CO . В противном случае реакция пошла бы в сторону образования H_2 и CO_2 , но энергия Гиббса G всей системы тоже уменьшалась бы ($dG < 0$), стремясь к минимуму в положении равновесия, когда $dG = 0$.

Скорость стремления системы к равновесию определяется кинетикой реакции. Этот вопрос выходит за пределы компетенции термодинамики.

3.2. Равновесие в химически реагирующей системе реальных тел

Как указано выше, уравнение $\sum \bar{\mu}_k \nu_k = 0$ (3.4) справедливо для системы, состоящей из любых компонентов, находящихся в равновесии при p , $T = \text{const}$, а не только из идеальных газов. Подставляя $\bar{\mu}_k = \mu_k^0 + RT \ln \bar{f}_k$ из формулы (1.32) и повторяя вывод, сделанный для системы идеальных газов, получим равенства (3.12)

$$\ln K_f = -\frac{\Delta G^0}{RT}; \quad K_f = \prod \bar{f}_k^{\nu_k}. \quad (3.12)$$

Т.к. величина μ_k^0 есть энергия Гиббса данного компонента в идеально-газовом состоянии при $p = 1$ атм и данной температуре, то она не зависит от того, находится ли компонент в идеально-газовом состоянии или нет. Проще говоря, величина ΔG^0 в уравнении (3.12) та же самая, что в уравнении рассматриваемой реакции, если бы все участвующие в ней компоненты находились в идеально-газовом состоянии. Следовательно, $K_f \equiv K_p$, а индекс указывает лишь на то, что при подсчете равновесного состава в системе из реальных компонентов нужно использовать не парциальные давления p_k , а летучести компонентов \bar{f}_k . Поэтому для равновесной системы реальных тел вместо уравнения (3.8) нужно использовать

$$K_p = \frac{\prod \bar{f}_j^{\nu_j}}{\prod \bar{f}_i^{\nu_i}}, \text{ т. е. } K_p = \frac{\bar{f}_{n+1}^{\nu_{n+1}} \bar{f}_{n+2}^{\nu_{n+2}} \dots}{\bar{f}_1^{\nu_1} \bar{f}_2^{\nu_2} \dots \bar{f}_n^{\nu_n}}. \quad (3.13)$$

Условие равновесия (3.13) является не менее общим, чем $\sum \bar{\mu}_k \nu_k = 0$.

В качестве примера применим его для идеального раствора, в котором, как указывалось, $\bar{f}_k = m_k f_k$. Подставив значения \bar{f}_k в уравнение (3.12), будем иметь

$$\frac{K_p}{\prod f_k^{\nu_k}} = \prod m_k^{\nu_k}. \quad (3.14)$$

Левая часть этого равенства не зависит от состава раствора, т.к. K_p зависит только от температуры, а f_k — есть летучести компонентов в свободном состоянии при температуре и давлении раствора. Зная их, можно по уравнению (3.14) рассчитать соотношение между относительными молярными концентрациями компонентов данного идеального раствора.

Рассмотрим для примера равновесие реакции получения аммиака [4]



Экспериментально можно измерить концентрации m_{N_2} , m_{H_2} и m_{NH_3} в равновесной смеси. Зависимость летучести каждого компонента в свободном состоянии от T и p известна. При $t = 400^\circ\text{C}$ константа равновесия этой реакции $K_f \equiv K_p = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ атм}^{-1}$.

В этой реакции число молей уменьшается, значит, ее равновесие сдвигается вправо при увеличении давления (в соответствии с правилом Ле Шателье), т.е. увеличивается полнота реакции. Поэтому аммиак получают в аппаратах высокого давления (до 1000 атм).

Посмотрим, до какого давления при расчете этих аппаратов газы, составляющие эту смесь, можно считать идеальными при этой температуре и до какого давления они, не являясь идеальными, образуют идеальный раствор. Во второй строчке табл. 3.1 приведены отношения $m_{\text{NH}_3} / (m_{\text{N}_2}^{0,5} \cdot m_{\text{H}_2}^{1,5} \cdot p)$, полученные в предположении, что каждый газ является идеальным, т.е. для него верно равенство $p_i = m_i p$. В третьей строчке предполагается справедливость равенства $f_i = m_i f_i^\circ$, характеризующего идеальный раствор реальных газов.

Таблица 3.1

Зависимость равновесного состава реакции получения аммиака от давления

p , МПа	1,0	5,0	10,0	30,0	60,0	100,0
$\frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{N}_2}^{0,5} \cdot m_{\text{H}_2}^{1,5} \cdot p} \cdot 10^3, \frac{1}{\text{атм}}$	6,59	6,90	7,25	8,84	12,94	23,28
$\frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{N}_2}^{0,5} \cdot m_{\text{H}_2}^{1,5}} \frac{f_{\text{NH}_3}}{f_{\text{N}_2}^{0,5} \cdot f_{\text{H}_2}^{1,5}} \cdot 10^3, \frac{1}{\text{атм}}$	6,5	6,6	6,6	6,6	7,4	10,3

Из таблицы видно, что при давлении смеси, превышающем примерно 5 МПа, газы, участвующие в этой реакции, нельзя считать идеальными. Конечно, это прежде всего относится к аммиаку, имеющему наибольшую температуру кипения при данном давлении. Однако, раствор можно считать идеальным до давления, равного почти 60 МПа, т.е. равновесный состав до этого давления можно рассчитывать по формуле (3.14). Ее преимущество по сравнению с общей формулой (3.13) заключается в том, что левая часть в ней не зависит от состава, а зави-

сит только от температуры, давления и летучестей компонентов реакции в свободном состоянии. При более высоких давлениях в реакторе нужно пользоваться общей формулой (3.13).

3.3. Особенности расчета равновесия реакций с участием твердых и жидких компонентов

Вообще говоря, для таких реакций можно пользоваться общей формулой (3.13), вычисляя по ней соотношения между летучестями \bar{f}_k компонентов, а затем, зная зависимости летучести каждого компонента в растворе от температуры, давления и состава раствора, рассчитать и концентрацию каждого компонента. Т. к. летучести тел в конденсированной фазе в большинстве случаев очень малы, а главное — практически не зависят от давления (до определенных пределов, как уже отмечалось ранее), на практике расчеты равновесного состава выполняют, используя активности компонентов.

Подставив летучести, выраженные через активности, в уравнение (3.12) $K_f = \prod \bar{f}_k^{v_k}$, получим выражение (3.15)

$$K_f = \prod \bar{f}_k^{0v_k} \cdot \prod \bar{a}_k^{v_k}, \text{ или } \frac{K_f}{\prod \bar{f}_k^{0v_k}} = \prod \bar{a}_k^{v_k} \quad (3.15)$$

Объединим выражения из (3.15) и получим

$$\frac{K_f}{\prod \bar{f}_k^{0v_k}} \equiv K_a. \quad (3.16)$$

Левая часть равенства (3.16) зависит только от температуры, т. к. $K_f = f(T)$, а стандартные значения летучестей \bar{f}_k^0 берутся в стандартном состоянии: для конденсированной фазы при давлении $p = 1$ атм и данной температуре T , а для газов $\bar{f}_k^0 \equiv 1$ атм.

Из сравнения уравнений (3.15) и (3.16) следует:

$$K_a = \prod \bar{a}_k^{v_k}. \quad (3.17)$$

Чаще всего, при давлении, близком к атмосферному, активность вещества в конденсированной фазе равна единице (когда оно находится в свободном состоянии, а не в растворе): $a_{\text{конд}} = 1$. Если газ можно считать идеальным (при невысоком давлении практически идеаль-

ными становятся все газы, правда каждый — при своем), то $a_{\text{газ}} = p_{\text{газ}}$. Тогда

$$K_a = \prod p_{\text{к,газ}}^{\nu_{\text{к}}} \quad (3.18)$$

В прикладных справочниках константу равновесия K_a (из уравнения (3.18)) часто обозначают через K_p , т. к. из стехиометрического уравнения видно какой компонент находится в конденсированной фазе, и он просто «выпадает» из уравнения (3.17).

Например, для реакции $\text{C}_{\text{тв}} + \text{CO}_{2,\text{г}} = 2\text{CO}_{\text{г}}$ записывают: $p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2} = K_p$, хотя надо бы писать не K_p , а K_a . А в некоторых справочниках индекс у константы равновесия просто опускают.

Если же конденсированные компоненты находятся в растворе, а газы можно считать идеальными, то

$$K_a = \prod p_{\text{к,газ}}^{\nu_{\text{к}}} \cdot \bar{a}_{\text{к,конд}}^{\nu_{\text{к}}} \quad (3.19)$$

Следовательно, в формулу (3.19) для расчета равновесия между свободной конденсированной фазой и газом при относительно невысоких давлениях подставляют только парциальные давления (летучести) газовых компонентов. Твердые и жидкие компоненты в формулу не входят. Однако, это не значит, что они не влияют на процесс, т. к. величина K_a выбирается из справочника для конкретной реакции — в нее входят летучести конденсированных компонентов в стандартном состоянии и величина ΔG^0 данной реакции.

Например, для двух реакций при $t = 1000^\circ\text{C}$: $\text{Fe} + \text{CO}_2 = \text{FeO} + \text{CO}$ и $\text{Cu} + \text{CO}_2 = \text{CuO} + \text{CO}$ величина $K_a = p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2}$. Но в первой реакции $K_a = 2,53$, т. е. равновесная с железом смесь содержит CO в 2,5 раза больше, чем CO_2 , а во второй $K_a \ll 1$. Это значит, что чистый CO_2 при $t = 1000^\circ\text{C}$ окисляет железо и практически не окисляет медь.

Из сравнения уравнений (3.18) и (3.19) ясно, что равновесные концентрации (парциальные давления газов) с чистым твердым (или жидким) компонентом и с тем же компонентом в растворе различны. Сравним, например, две реакции при $t = 1000^\circ\text{C}$ и $p = 1$ атм: $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ и $\text{C}_\gamma + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$. Во второй реакции C_γ означает углерод, растворенный в железе (при этой температуре кристаллическая решетка железа существует в γ -фазе). Пусть содержание углерода в стали равно 0,1 мас. %.

Константа равновесия этих реакций при $t = 1000$ °С равна $K_a = 140$ атм (заметим, что размерность константы в справочниках часто не указывают). Пусть газовая фаза состоит из СО и СО₂ (инертного газа нет): $p = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$. Для свободного графита $a_c = 1$. На основании формулы (3.18) запишем $p_{\text{CO}}^2 = K_a p_{\text{CO}_2}$ или $(p - p_{\text{CO}_2})^2 = K_a p_{\text{CO}_2}$.

Решение этого квадратного уравнения дает

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{2p + K_a}{2} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4p^2}{(2p + K_a)^2}} \right] \quad (3.20)$$

(положительный знак перед корнем отвергаем, как дающий ложное решение). Т. к. $K_a \gg 2p$ и, соответственно, второй член под корнем много меньше единицы, разложим корень в ряд Тейлора, ограничившись двумя членами ряда. Тогда

$$p_{\text{CO}_2} \cong \frac{2p + K_a}{2} \left[1 - 1 + \frac{2p^2}{(2p + K_a)^2} \right] = \frac{p^2}{2p + K_a} = \frac{1}{142} \text{ атм.}$$

Соответственно, $p_{\text{CO}} = 140/142$ атм. Свободный углерод будет находиться в равновесии со смесью СО₂ и СО, если объемная концентрация СО₂ в этой смеси $r_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}_2} / p = 0,007$, т. е. 0,7 %. При увеличении концентрации СО₂ пойдет реакция газификации $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$: в соответствии с правилом Ле Шателье термодинамическая система попытается ослабить воздействие на нее, уменьшая таким образом p_{CO_2} . И, наоборот, если $r_{\text{CO}_2} < 0,7$ %, оксид углерода будет разлагаться по реакции Будуара: $\text{CO} = \text{C} + 0,5\text{CO}_2$, т. е. чистый СО при этих условиях существовать не может. Из него обязательно будут выделяться сажа и СО₂ до тех пор, пока система не придет в равновесие.

Важно подчеркнуть, что углерод в уравнение равновесия не входит. Будь его сколь угодно мало, все равно в равновесной с ним газовой смеси отношение $p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2}$ остается одним и тем же и равным K_a (в нашем случае — 140 атм).

Теперь рассмотрим равновесие с углеродом, растворенным в железе. Мольная доля его в растворе $m_c = \frac{[c]/12}{[c]/12 + [1-c]/55,80} = 4,65 \cdot 10^{-3}$.

Здесь $[c]$ — относительное массовое содержание углерода в стали, а 12 и 55,80 — молекулярные массы углерода и железа, кг/кмоль.

Предположим, что раствор идеальный. Для него $\bar{f}_k = m_k f_k$ и, соответственно, $\bar{a}_k = m_k a_k = m_k \cdot 1$. Тогда условие равновесия реакции $\text{CO}_2 + \text{C}_\gamma = 2\text{CO}$ запишется в виде

$$K_a = \frac{p_{\text{CO}}^2}{m_{\text{C}} p_{\text{CO}_2}} = 140 \text{ атм}; \quad \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = m_{\text{C}} K_a.$$

Следовательно, в уравнение (3.20) вместо K_a нужно подставить $m_{\text{C}} K_a$. В нашем примере $m_{\text{C}} K_a = 4,65 \cdot 10^{-3} \cdot 140 = 0,65$ атм. По формуле (3.20) в этом случае получается, что в равновесной смеси должно быть $p_{\text{CO}_2} = 0,457$ атм. Этот результат не согласуется с опытными данными: при $p_{\text{CO}_2} = 0,457$ атм и $p_{\text{CO}} = 0,543$ атм сталь, содержащая 0,1 % углерода, обезуглероживается, т. е. углерод из ее поверхностных слоев газифицируется углекислым газом. Значит, твердый раствор С—Fe не идеальный.

Отклонение раствора от идеального учитывается коэффициентом активности $\gamma_a = \bar{a}_c / m$. По опытным данным при $t = 1000$ °С и $[c] = 0,1$ % величина $\gamma_a = 9,7$, т. е. $\bar{a}_c = 4,65 \cdot 10^{-3} \cdot 9,7 = 0,045$.

Тогда

$$\frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = K_a \bar{a}_{\text{C}} = 140 \cdot 0,045 \text{ атм}.$$

Формула (3.20) при подстановке в нее $K_a \bar{a}_{\text{C}}$ вместо K_a дает $p_{\text{CO}_2} = 0,12$ атм и, соответственно, $p_{\text{CO}} = 0,88$ атм.

Сталь с большим содержанием углерода будет в этой среде обезуглероживаться, с меньшим содержанием — науглероживаться. При изменении температуры состав смеси CO_2 и CO , равновесной с растворенным углеродом, будет, естественно, меняться в соответствии с изменением K_a . Коэффициент активности γ_a компонента в твердых растворах зависит от температуры и состава раствора и практически не зависит от давления.

3.4. Тепловые эффекты.

Зависимость константы равновесия от температуры

3.4.1. Теплота реакции

Большинство реакций сопровождается выделением или поглощением энергии. Чтобы обеспечить сравнимые условия, эту энергию измеряют при постоянных температуре и давлении (либо объеме). Исторически сложилось так, что в термостате (в частности — термобаростате) эта энергия выделяется (или поглощается) в виде теплоты. Поэтому выделенную (поглощенную) энергию называют теплотой реакции или тепловым эффектом реакции. В действительности, как будет показано в главе 8, химическая энергия в процессе реакции может превращаться не только в теплоту, но и в работу, в частности — электрическую, причем в некоторых, правда редких, реакциях, например, $C + O_2 = CO_2$, количество получаемой электроэнергии может даже превышать «теплоту реакции».

В этих условиях понятие «теплота реакции» лучше бы, конечно, заменить словами «энергия реакции», но это уже поздно. Но надо четко понимать, что энергия (т. е. равная ей теплота в термобаростате) *выделяется* в системе и для поддержания постоянной температуры эту энергию нужно от системы *отводить*. Поскольку в термодинамике положительной считается теплота, подведенная к системе (рабочему телу), то *выделяющаяся в реакции теплота*, с термодинамической точки зрения, является *отрицательной*. Это противоречит «бытовым» представлениям о тепловом эффекте, поскольку на практике он считается положительным, если теплота выделяется в реакции (экзотермическая реакция та же $C + O_2 = CO_2$) и отрицательным, если теплота поглощается (эндотермическая реакция, например, $C + CO_2 = CO$).

Чтобы исключить противоречие с технической (и теоретической) термодинамикой, в которой положительной считается теплота Q , подведенная к системе, будем обозначать теплоту, выделенную в реакции при фазовых превращениях (конденсации, затвердевании и растворении) через \tilde{Q} . Еще раз подчеркнем: если теплота *выделяется* в системе при p , $T = \text{const}$, значит, для поддержания $T = \text{const}$ ее нужно отводить от системы, т. е. с термодинамической точки зрения она отрицатель-

на. Показателем в этом случае служит изменение энтропии. В соответствии со вторым законом термодинамики $\delta Q = TdS$. Если энтропия системы увеличивается в процессе, значит, теплота подводится к ней, т.е. положительна; наоборот, при $dS < 0$, $\delta Q < 0$, т.е. теплота от системы отводится, что имеет место, например, в экзотермических реакциях.

Все сказанное нужно четко понимать, поскольку в курсах физической химии обычно используют «бытовые» представления о знаке теплоты реакции, противоположные принятым в теоретической или технической термодинамике, да и в самой «физической химии», поскольку второй закон термодинамики в ней тоже записывают в виде $\delta Q = TdS$, а первый — в виде уравнения (3.21).

Величина теплового эффекта реакции определяет, в частности, зависимость константы ее равновесия от температуры. Качественно это можно проиллюстрировать правилом Ле Шателье. У экзотермических реакций равновесие сдвигается с ростом температуры влево (в сторону большего содержания исходных продуктов), а у эндотермических — вправо.

Из первого закона термодинамики

$$\delta Q = dU + pdV + \delta W = dH - Vdp + \delta W. \quad (3.21)$$

При постоянном давлении в системе $\delta Q = dH + \delta W$, т.е. подведенная теплота затрачивается на увеличение энтальпии системы за вычетом той энергии, которая идет на совершение внешней немеханической работы δW . Чтобы охарактеризовать конкретный процесс, его обычно изучают при $\delta W = 0$, $T = \text{const}$. Следовательно, при p , $T = \text{const}$, $\delta Q = dH$.

С учетом сказанного выше, тепловым эффектом процесса (в частности, реакции) в курсе «Химическая термодинамика» называется количество теплоты, выделяющейся в изотермических условиях при отсутствии работы внешних сил и постоянном давлении (\tilde{Q}_p) или объеме (\tilde{Q}_v) системы, что можно проиллюстрировать уравнением (3.22)

$$\tilde{Q}_p = -\Delta H. \quad (3.22)$$

Аналогично из первого равенства (3.21) при V , $T = \text{const}$ и $\delta W = 0$ получим $\tilde{Q}_v = -\Delta U$.

Изобарный \tilde{Q}_p и изохорный \tilde{Q}_v тепловые эффекты, естественно, связаны друг с другом следующим способом:

$$\tilde{Q}_p - \tilde{Q}_v = -(\Delta H - \Delta U) = -[\Delta U + \Delta(pV)_p - \Delta U] = -p\Delta V_p,$$

где ΔV_p — изменение объема в реакции, идущей в термобаростате. Если $\Delta V_p > 0$, то $\tilde{Q}_v > \tilde{Q}_p$, т. к. при $p = \text{const}$ часть теплоты затрачивается на совершение работы расширения.

Если газообразные компоненты реакции находятся в идеально-газовом состоянии, то $pV_1 = \sum v_{i,g} RT$ и $pV_2 = \sum v_{j,g} RT$, где $\sum v_{i,g}$ и $\sum v_{j,g}$ — числа молей газообразных компонентов до и после реакции. Следовательно,

$$\tilde{Q}_p - \tilde{Q}_v = \Delta v_g RT, \quad (3.23)$$

где $\Delta v_g = \sum v_{j,g} - \sum v_{i,g}$ — увеличение числа молей газообразных компонентов в реакции.

3.4.2. Зависимость тепловых эффектов химических реакций от температуры

Рассмотрим реакцию $\sum v_k A_k = 0$ с тепловым эффектом \tilde{Q}_p .

$$\left(\frac{\partial \tilde{Q}_p}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = -\Delta c_p. \quad (3.24)$$

Здесь $\Delta H = \sum v_j I_j - \sum v_i I_i = \sum v_k I_k$, $\Delta c_p = \sum v_j c_{pj} - \sum v_i c_{pi} = \sum v_k c_{pk}$.

Разделив переменные в уравнении (3.24), получим после интегрирования:

$$\tilde{Q}_p'' - \tilde{Q}_p' = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT;$$

аналогично можно записать уравнение (3.25)

$$\tilde{Q}_v'' - \tilde{Q}_v' = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_v dT. \quad (3.25)$$

Выражения (3.24) и (3.25) называют формулами Кирхгофа. В них через \tilde{Q}_p'' и \tilde{Q}_p' обозначены тепловые эффекты при температурах T_2 и T_1 , соответственно. Из формулы (3.24) видно, что если суммарная теплоемкость продуктов реакции больше, чем исходных веществ ($-\Delta c_p < 0$), то тепловой эффект уменьшается с увеличением температуры ($\partial \tilde{Q} / \partial T < 0$).

Формулы Кирхгофа можно пояснить на следующем примере. Возьмем вещество A_1 , разлагающееся по реакции $A_1 = A_2 + A_3$. Можно разложить его при температуре T_1 с тепловым эффектом \tilde{Q}' , а затем нагреть продукты реакции до T_2 , затратив на это теплоту $c_j(T_2 - T_1)$. В итоге получим теплоту $\tilde{Q}' - c_j(T_2 - T_1)$ (для простоты считаем теплоемкости постоянными). Но можно и по-другому: нагреть вещество A_1 до T_2 , а потом разложить его. Получим теплоту $\tilde{Q}'' - c_i(T_2 - T_1)$. По закону Гесса тепловой эффект зависит лишь от начального и конечного состояний и не зависит от пути процесса. Следовательно, $\tilde{Q}' - c_j(T_2 - T_1) = \tilde{Q}'' - c_i(T_2 - T_1)$, откуда получаем формулы (3.25) в конечном виде:

$$\tilde{Q}'' - \tilde{Q}' = -\sum c_k (T_2 - T_1).$$

В расчетах топливосжигающих устройств используют теплоту сгорания топлива \tilde{Q}' , полученную в калориметре при комнатной температуре T' . В топке топливо сгорает при температуре $T'' = 1500\text{--}2000^\circ\text{C}$, в результате реакции выделяется теплота \tilde{Q}'' . Формулы Кирхгофа (3.24) и (3.25) показывают, что использование в этих условиях величины \tilde{Q}' для составления теплового баланса топливосжигающего устройства оправдано. Суммарный тепловой эффект, получаемый в этом устройстве, в конечном итоге равен разности полных энтальпий (с учетом теплоты образования компонентов, как это принято в химической термодинамике) исходных и конечных продуктов. Исходными являются воздух и топливо при комнатной (примерно) температуре. Конечными являются продукты реакции (дымовые газы), которые в идеальном случае охлаждаются тоже до комнатной температуры (реально они уходят с более высокой температурой, но уносимая ими энтальпия учитывается в тепловом балансе как потеря теплоты с уходящими газами, т. е. за базу, при которой эти потери равны нулю, принимается идеальная ситуация). Следовательно, при составлении теплового баланса проще использовать теплоту сгорания, полученную при комнатной температуре, нежели рассчитывать теплоту, затраченную на нагрев исходных реагентов до температуры горения, вычитать ее из теплоты, выделяющейся при охлаждении этих продуктов до исходной температуры и складывать эту разность с теплотой реакции при температуре горения.

Таким образом, при составлении тепловых балансов зависимость теплоты реакции от температуры нас обычно не интересует.

Но она важна при расчете зависимости константы равновесия реакции от температуры, как это будет видно далее. Необходимо заметить, что теплота большинства реакций не сильно зависит от температуры, что видно из табл. 3.2.

Таблица 3.2

Зависимость теплоты, МДж/кмоль, некоторых реакций от температуры Т

Абсолютная температура, К	Реакция			
	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	$\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$
0	478,451	393,552	-149,086	40,466
298	484,257	393,892	-172,771	41,203
1500	500,988	396,698	-185,740	40,214

Поскольку в реакции участвуют несколько компонентов, теплота может быть отнесена к каждому из них. В табл. 3.1 она дана на киломоль компонента, у которого стехиометрический коэффициент равен единице. В реакции горения водорода (2 столбец табл. 3.1), например — на киломоль кислорода. На киломоль H_2O (или H_2) она будет в 2 раза меньше. И еще одно замечание по поводу этой реакции. Ее тепловой эффект приведен для случая, когда продуктом реакции является газообразный H_2O . Если H_2O получается в жидком виде, то к теплоте реакции нужно добавить теплоту, полученную при конденсации образующегося пара, равную 43,984 МДж на киломоль H_2O при $T = 298 \text{ K}$. Тогда при этой температуре $Q_p = 286,112 \text{ МДж}$ на киломоль H_2O . В топочной технике эти тепловые эффекты называются, соответственно, низшей и высшей теплотой сгорания.

В топочной технике теплоту сгорания обычно относят на единицу топлива (кг для твердого и жидкого, м^3 в Н.Ф.У.⁴ для газообразного), разную для разных топлив. Поскольку в реакции горения участвует и кислород воздуха, выделяющуюся теплоту можно отнести и на 1 м^3 (в Н.Ф.У.) стехиометрического количества воздуха. Расчеты показывают, что для всех 173 твердых, жидких и газообразных топлив, включенных в «Нормативный метод» [7] (за исключением доменного и коксового газов, содержащих много CO), низшая теплота «сгорания» воздуха $Q^B = 3,75 - 1,5 (W^p/100)^2 \text{ МДж/м}^3$, с ошибкой, не превышающей $\pm 5 \%$. Здесь W^p — влажность топлива, в процентах.

⁴ Теплоту сгорания природного газа Q_n^c газоснабжающие организации относят к одному кубометру его при 20°C и 760 мм рт. ст.

3.4.3. Зависимость константы равновесия от температуры

Энергия Гиббса термодинамической системы $G = H - TS$ (уравнение (1.11)). Поскольку $S = -(\partial G / \partial T)_p$ (уравнение (1.19)),

$$G = H + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p T. \quad (3.26)$$

Рассмотрим два состояния системы: до реакции (левая часть стехиометрического уравнения) и после реакции (правая часть уравнения, когда все исходные компоненты превратились в продукты реакции). Обе системы возьмем при одинаковых давлении p и температуре T . Напишем уравнение (3.26) для обоих состояний и вычтем почленно одно из другого:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H_{p,T} + T \left(\frac{\partial \Delta G_{p,T}}{\partial T} \right)_p. \quad (3.27)$$

Индексы у $\Delta G_{p,T}$ (уравнение (3.27)) означают, что, являясь переменными величинами, давление и температура исходных веществ и продуктов реакции одинаковы.

Надо подчеркнуть, что речь пока не идет о термодинамическом равновесии реакции. Энергия Гиббса исходных компонентов $G_{\text{исх}} = \sum \mu_i \nu_i$, а продуктов реакции $G_{\text{кон}} = \sum \mu_j \nu_j$, причем $\sum \mu_i \nu_i \neq \sum \mu_j \nu_j$, т. е. $\sum \mu_k \nu_k \neq 0$.

Уравнение Гиббса — Гельмгольца (3.27) справедливо для любых систем. Рассмотрим сначала системы, в которых все компоненты находятся в идеально-газовом состоянии. В соответствии с уравнением (1.30) для идеального газа $\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln p_k$, где p_k — его парциальное давление. Следовательно,

$$\Delta G_{p,T} = \sum \mu_k \nu_k = \sum \nu_k (\mu_k^0 + RT \ln p_k). \quad (3.28)$$

Используя соотношение (3.6) $RT \ln K_p = -\sum \nu_k \mu_k^0$, перепишем уравнение (3.28) в виде:

$$\Delta G_{p,T} = RT (\sum \ln p_k^{\nu_k} - \ln K_p). \quad (3.29)$$

Еще раз подчеркнем, что мы рассматриваем не равновесную смесь, а компоненты реакции в исходном и конечном состояниях при одинаковых давлениях и температурах. Поэтому разность в скобках (уравнение (3.29)) не равна нулю.

Продифференцируем $\Delta G_{p,T}$ в уравнении (3.29) по температуре, помня, что исходные и конечные концентрации компонентов m_k взяты в соответствии со стехиометрическим уравнением, поэтому $p_k = m_k p$ не зависят от температуры. Правую часть уравнения (3.29) дифференцируем как произведение RT на выражение, стоящее в скобках.

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{p,T}}{\partial T} \right)_p = R \frac{\Delta G_{p,T}}{RT} - RT \frac{d \ln K_p}{dT}. \quad (3.30)$$

Первый член в правой части записан так потому, что выражение в скобках равно $\frac{\Delta G_{p,T}}{RT}$ (уравнение (3.29)), а во втором члене написана полная производная, т. к. $K_p \neq f(p)$. Умножим левую и правую части уравнения (3.30) на $(-T)$ и переставим в нем члены:

$$\Delta G_{p,T} = RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT} + T \left(\frac{\partial \Delta G_{p,T}}{\partial T} \right)_p. \quad (3.31)$$

Сравнивая это выражение с уравнением Гиббса – Гельмгольца (3.27), получаем, что

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}; \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{\tilde{Q}_p^0}{RT^2}. \quad (3.32)$$

Второе из выражений (3.32) называется уравнением Вант – Гоффа. Индекс «0» указывает, что теплоту реакции надо брать в идеально-газовом состоянии при данной температуре.

Формулы (3.32) дают зависимость константы равновесия от температуры и поэтому очень важны. Можно переписать

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{1}{K_p} \cdot \frac{dK_p}{dT} = -\frac{Q_p^0}{RT^2}.$$

Т. к. константа равновесия сугубо положительная, то $dK_p/dT < 0$, если $\tilde{Q}_p^0 > 0$, и наоборот, $dK_p/dT > 0$ при $\tilde{Q}_p^0 < 0$. Константа равновесия экзотермических реакций ($\tilde{Q}_p > 0$) с увеличением температуры уменьшается, т. е. равновесие сдвигается влево, в сторону большего содержания исходных веществ. Наоборот, равновесие эндотермических реакций ($\tilde{Q}_p < 0$) сдвигается при увеличении температуры вправо, в сторону большего содержания конечных продуктов реакции в рав-

новесной смеси. Это хорошо иллюстрируется правилом Ле Шателье. Если тепловой эффект в реакции отсутствует, то константа равновесия от температуры не зависит.

Например, равновесие реакции горения водорода $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ с увеличением температуры сдвигается влево. При низких температурах (примерно до 1500°C) она идет практически до конца (водород сгорает нацело), но при $t = 2800^\circ\text{C}$ в результате реакции получится равновесная смесь, содержащая кроме H_2O значительные концентрации H_2 и O_2 . Наоборот, эндотермическая реакция восстановления CO_2 углеродом $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ с увеличением температуры сдвигается вправо и при $t > 1000^\circ\text{C}$ концентрация углекислого газа в равновесной смеси с CO , контактирующей с углеродом, ничтожна.

Выше указано, что тепловой эффект многих реакций слабо зависит от температуры. В нешироком диапазоне температур можно принять $Q_p^0 = \text{const}$. Тогда, интегрируя второе уравнение (3.32), получим

$$\ln K_p = \frac{\tilde{Q}_p^0}{RT} + \ln C; \quad K_p \cong C \exp\left(\frac{\tilde{Q}_p^0}{RT}\right). \quad (3.33)$$

Из формулы (3.33) ясно, почему графические зависимости константы равновесия от температуры строят в координатах $\lg K_p = f(T^{-1})$. Т. к. экспонента — сильная функция, то при не очень малых значениях Q_p^0 константа равновесия сильно зависит от температуры. Именно поэтому в широком диапазоне температур надо учитывать изменение теплового эффекта Q_p^0 с температурой.

3.5. Влияние давления и температуры на состав равновесной смеси

Вспомним уравнение (3.17) $K_a = \prod \bar{a}_k^{v_k}$. Активность \bar{a}_k компонентов, находящихся в конденсированных фазах, не зависит от давления p в системе (при не очень высоких давлениях), а для чистых веществ в этих фазах $a_k = 1$. Для компонентов, находящихся в идеально-газовом состоянии, $\bar{a}_k = \bar{f}_k = p_k = m_k p$, где m_k — мольная доля компонента, равная в смеси идеальных газов ее объемной доле r_k . Подставляя в уравнение (3.17) значения $a_{k, \text{конд}} = 1$ и $a_{k, \text{газ}} = m_k p$, запишем его в виде уравне-

ния (3.34) для случая, когда смесь идеальных газов взаимодействует с чистыми компонентами, находящимися в конденсированных фазах

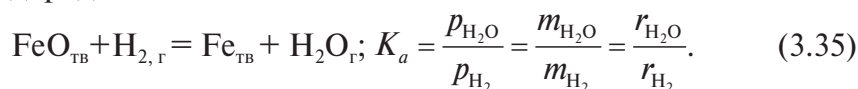
$$K_a = \prod m_{\text{к,газ}}^{\nu_{\text{к}}} p^{\Delta \nu_{\text{газ}}}, \quad (3.34)$$

где $\Delta \nu_{\text{газ}}$ есть изменение числа молей газообразных продуктов в результате реакции.

3.5.1. Реакции без изменения числа молей газов

В этом случае $\Delta \nu_{\text{газ}} = 0$ и $K_a = \prod m_{\text{к}}^{\nu_{\text{к}}}$ (индекс «газ» для простоты опустим). Следовательно, состав равновесной смеси не зависит от давления в системе.

В качестве примера рассмотрим реакцию восстановления железа из руды водородом



(В скобках заметим, что вместо индекса «а» у константы равновесия пишут индекс «р», а чаще всего индекс просто опускают). Реакция (3.35) эндотермична, с увеличением температуры ее равновесие сдвигается вправо: отношение $p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}$ в равновесной смеси увеличивается (см. рис. 3.1). Если равновесная с железом и его оксидом газовая смесь состоит из водорода, водяного пара и инертного газа (азота), то $m_{\text{H}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{ин}} = 1$. Подставляя из уравнения (3.35) $m_{\text{H}_2\text{O}} = K_a m_{\text{H}_2}$, получим $m_{\text{H}_2} = (1 - m_{\text{ин}}) / (1 + K_a)$ и, соответственно, $m_{\text{H}_2\text{O}} = K_a (1 - m_{\text{ин}}) / (1 + K_a)$.

Изменение давления p в термодинамической системе не влияет на равновесие реакции, протекающей без изменения числа молей участвующих в ней газообразных компонентов. Разбавление равновесной смеси инертным газом уменьшает концентрации газообразных компонентов, не меняя их отношения.

Закаись железа восстанавливается не только водородом, но и оксидом углерода $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$. Эта реакция экзотермична, поэтому с увеличением температуры ее равновесие смещается влево (константа равновесия $K_a = p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}$ уменьшается), рис. 3.1. С точки

зрения восстановления FeO это плохо, т. к. реакция идет до тех пор, пока $r_{\text{CO}_2} / r_{\text{CO}} < K_a$, после чего устанавливается равновесие. При высокой температуре в равновесной смеси остается много неиспользованного оксида углерода. В доменной печи, например, восстановление руды ведут при высокой температуре, когда равновесное отношение ($p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}$) достаточно мало (рис. 3.1), поэтому в уходящем из доменной печи газе (доменный газ) много CO .

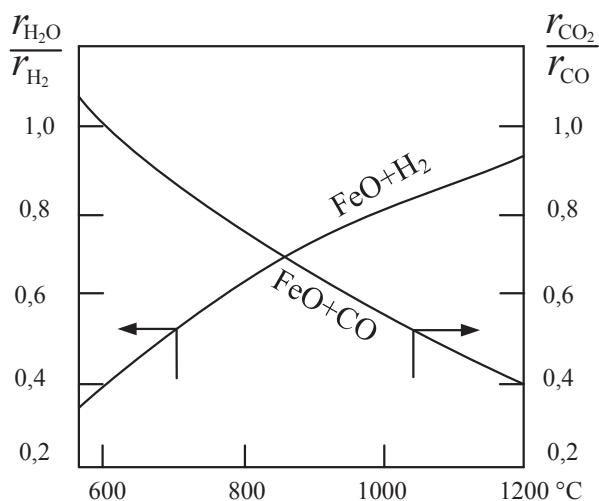


Рис. 3.1. Зависимость отношений объемных концентраций от температуры для реакций восстановления FeO (при $t < 572^\circ\text{C}$ в равновесном состоянии не существует)

Надо обратить внимание, что реакция между теми же компонентами может быть записана и «наоборот» — в виде реакции окисления, например, вместо реакции (3.35) можно написать $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + \text{H}_2$. Константа равновесия этой реакции является обратной величиной константы равновесия реакции (3.35).

Все сказанное строго справедливо лишь в том случае, когда газообразные компоненты находятся в идеально-газовом состоянии ($\bar{f}_k = p_k$). Летучести \bar{f} реальных газов могут зависеть от давления (при высоком давлении), тогда равновесный состав также будет зависеть от давления даже при $\Delta\nu_r = 0$. В этом случае расчеты ведут через летучести.

3.5.2. Реакции с изменением числа молей газов

Перепишем формулу (3.34) в виде $K_a / p^{\Delta \nu_r} = \Pi m_{\kappa_r}^{\nu_{\kappa_r}}$. Если $\Delta \nu_r \neq 0$, то соотношение между концентрациями (парциальными давлениями в идеально-газовой смеси), т. е. состав равновесной смеси будет зависеть от ее давления в степени $\Delta \nu_r$. Вспомним реакцию газификации углерода углекислым газом $C + CO_2 = 2 CO$. В ней общее число молей не меняется, но $\Delta \nu_r = 1$.

Пусть $p_{CO} + p_{CO_2} + p_{ин} = p$. Выразив отсюда p_{CO} и подставив в уравнение равновесия $K_a = p_{CO}^2 / p_{CO_2}$, получим квадратное уравнение $(p - p_{ин} - p_{CO_2})^2 = K_a p_{CO_2}$, аналогичное для системы, не содержащей инертного газа. Только в нем вместо p стоит $(p - p_{ин})$. Соответственно, и решение этого уравнения будет таким же, как формула (3.20), но вместо p будет стоять $(p - p_{ин})$.

$$p_{CO_2} = \frac{2(p - p_{ин}) + K_a}{2} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4(p - p_{ин})^2}{[2(p - p_{ин}) + K_a]^2}} \right] = m_{CO_2} p. \quad (3.36)$$

Поделив все части уравнения на p и учтя, что $p_{ин}/p = m_{ин}$, получим:

$$m_{CO_2} = f\left(m_{ин}, \frac{K_a}{p}\right); m_{CO} = \frac{p_{CO}}{p} = \frac{\sqrt{K_a p_{CO_2}}}{p} = \sqrt{\frac{K_a}{p} m_{CO_2}} = f\left(\frac{K_a}{p}, m_{ин}\right).$$

Попутно напомним, что константа равновесия рассматриваемой реакции имеет размерность давления.

Из уравнения видно, что не только m_{κ} , но и отношение m_{CO_2} / m_{CO} зависит как от давления, так и от разбавления смеси инертным газом при том же общем давлении. Следовательно, если система находилась в равновесии и ее разбавили инертным газом, то она выйдет из равновесия, причем разбавление действует в ту же сторону, что и уменьшение давления суммы реагентов p_{CO} и p_{CO_2} (см. рис. 3.2).

Если, например, при давлении смеси CO и CO_2 , равном одной атмосфере, относительная мольная (она же — объемная) концентрация CO меньше равновесной, соответствующей этому давлению (точка б на рис. 3.2), то в системе будет протекать реакция $C + CO_2 = 2CO$. Если же $m_{CO} > (m_{CO})_{равн}$, то пойдет реакция справа налево, т. е. оксид

углерода будет разлагаться с выделением сажи (кстати, вне зависимости от того есть в этой системе углерод или нет).

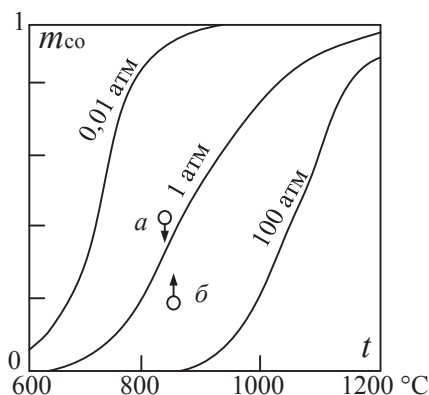


Рис. 3.2. Зависимость относительной мольной доли m_{CO} от температуры t равновесной смеси CO и CO₂ при различных давлениях $p = p_{CO} + p_{CO_2}$ (цифры на кривых) и отсутствии инертного газа в смеси ($p_{ин} = 0$)

В заключение подчеркнем: Если реакция протекает с изменением числа молей газообразных компонентов, то увеличение суммарного давления участвующих в реакции газов препятствует реакциям, идущим с увеличением числа молей газов, и способствуют реакциям, идущим с их уменьшением (вспомним правило Ле Шателье!).

3.6. Степень диссоциации газа

Диссоциацией называется разложение вещества на более простые составляющие. Рассмотрим диссоциацию метана $CH_4 = C_{тв} + 2H_2$, считая газы CH₄ и H₂ — идеальными. Эта реакция имеет большое значение для получения сажи из природного газа, поскольку CH₄ является основным его компонентом. Сажа используется в резинотехнической промышленности для приготовления краски в полиграфии, а также в черной металлургии и электротехнической промышленности.

Отношение количества молей разложившегося компонента к количеству молей исходного, т. е. доля разложившегося компонента, называется степенью диссоциации α . Ясно, что она может меняться в пределах от нуля до единицы.

Пусть из одного моля CH_4 разложилось α долей, после чего наступило термодинамическое равновесие. Равновесная газовая смесь будет состоять из $M_{\text{CH}_4} = (1 - \alpha)$ молей метана и $M_{\text{H}_2} = 2\alpha$ молей водорода. Общее число молей газообразных компонентов $M_{\text{г}} = M_{\text{CH}_4} + M_{\text{H}_2} = 1 + \alpha$. В равновесной смеси (опустим индекс у константы равновесия):

$$K = \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4}}; \quad p_{\text{H}_2} = \frac{M_{\text{H}_2}}{M_{\text{г}}} p = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} p; \quad p_{\text{CH}_4} = \frac{M_{\text{CH}_4}}{M_{\text{г}}} p = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} p.$$

Откуда

$$K = \frac{4\alpha^2 p^2 (1 + \alpha)}{(1 + \alpha)^2 (1 - \alpha) p} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} p; \quad 1 - \alpha^2 = \frac{4}{K} p \alpha^2.$$

И, следовательно,

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4p}{K}}}. \quad (3.37)$$

Такой вид имеет связь α и K для любой реакции типа $A_{2,\text{г}} = 2A_{\text{г}}$, для которой $K = p_A^2 / p_{A_2}$. Здесь буквой A обозначен любой компонент в газообразной фазе.

Для реакции диссоциации метана при $p = 1$ атм имеем

$t, ^\circ\text{C}$	300	400	600	800	1000	1200
$K = \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4}}, \text{ атм}$	$4,63 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	2,0	20,24	$1,01 \cdot 10^2$	$3,32 \cdot 10^2$
α	0,034	0,1244	0,593	0,92	0,983	0,995

Поскольку реакция диссоциации происходит с увеличением числа молей газообразных компонентов (т. е. объема газов), ясно, что уменьшение давления сдвигает равновесие реакции вправо, т. е. увеличивает диссоциацию. В этом же направлении действует и разбавление реагирующей смеси инертным газом при том же общем давлении.

Вторым интересным примером является диссоциация водяного пара: $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$. По сути это реакция горения водорода «наоборот». Если все компоненты находятся в идеально-газовом состоянии, то ее константа равновесия $K = p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}}^2$.

При степени диссоциации α вместо 2 молей H_2O смесь стала состоять из $(2 - 2\alpha)$ молей H_2O , 2α молей H_2 и α молей O_2 . Общее количество молей всех газов в смеси равно $2 + \alpha$. Подставив эти величины в формулу для константы равновесия, получим кубическое уравнение относительно α :

$$K = \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{(2\alpha)^2 p^2 \alpha p (2 + \alpha)^2}{(2 + \alpha)^2 (2 + \alpha) (2 - 2\alpha)^2 p^2} = \frac{\alpha^3 p}{(2 + \alpha)(1 - \alpha)^2}. \quad (3.38)$$

Если степень диссоциации мала ($\alpha \ll 1$), то, пренебрегая величиной α в скобках в знаменателе в выражении (3.38), получим зависимость α от константы равновесия и давления (3.39)

$$\alpha \cong \sqrt[3]{2K / p}. \quad (3.39)$$

Иногда реакцию диссоциации H_2O записывают в форме: $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 0,5\text{O}_2$. Константа ее равновесия $K' = p_{\text{O}_2}^{0,5} p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}} = K^{0,5}$. Формула для расчета степени диссоциации в этом случае будет иметь вид: $\alpha^3 p / [(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)] = (K')^2$, но величина α при тех же физических условиях (p и t) останется, естественно, той же самой.

Наконец, водяной пар может диссоциировать по формуле $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{O}$; $K = p_{\text{O}} p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}}$. Это уже другая химическая реакция, она фактически учитывает диссоциацию молекулы кислорода на атомы: $\text{O}_2 = 2\text{O}$. Степень диссоциации по этой реакции будет, естественно, другой. Ниже приведены значения α для обеих реакций в зависимости от температуры.

1000 °C	1800 °C	2600 °C	3027 °C
Величина α для реакции $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$			
$1,78 \cdot 10^{-5}$	$7,86 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$	0,28
Величина α для реакции $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{O}$			
$8,18 \cdot 10^{-8}$	$7,88 \cdot 10^{-4}$	$4,70 \cdot 10^{-2}$	0,186

Примерно до температуры 2000 °C водяной пар при атмосферном давлении практически не диссоциирует. Вот почему в расчетах полного горения принимается, что весь водород сгорает до H_2O (и аналогично — C сгорает до CO_2). Правда, в обычных топках относительная мольная (она же — объемная) концентрация водяного пара обыч-

но не превышает 0,2, а разбавление реагирующей смеси инертными (по отношению к рассматриваемой реакции) газами, как говорилось выше, увеличивает степень диссоциации. Но до температуры 2000 °С этот эффект тоже можно не учитывать. А вот при $t = 2500$ °С горение H_2 будет неполным даже при наличии стехиометрического количества кислорода, поэтому теплоты выделится меньше, чем при полном сгорании всего водорода.

3.7. Диссоциация солей и окислов

Рассмотрим для примера диссоциацию (разложение) известняка $CaCO_3$, широко применяющуюся для получения извести CaO . Известь активно используют в строительстве, для производства силикатного кирпича, высокоглиноземистого цемента, в энергетике для удаления SO_2 из дымовых газов. Но, несмотря на широкий спектр применения, является высокотоксичным веществом (2 класс опасности)



Считая активности твердых $CaCO_3$ и CaO равными единице, запишем условия реакции в виде $K = p_{CO_2}$ (полагая, что CO_2 находится в идеально-газовом состоянии). Поскольку константа равновесия K данной реакции зависит только от температуры, давление газообразного продукта разлагающегося конденсированного вещества также зависит лишь от температуры.

Если теплота Q_p диссоциации не зависит от температуры, то

$$\ln p_{CO_2} = \frac{\tilde{Q}_p}{RT} + \ln C; \quad p_{CO_2} = C \exp \frac{\tilde{Q}_p}{RT}. \quad (3.40)$$

Практически зависимость давления диссоциации от температуры не сильно отличается от рассчитанной по формуле (3.40). Поскольку теплота диссоциации обычно отрицательная, то давление диссоциации солей и окислов сильно возрастает с увеличением температуры.

Это надо понимать так. Если поместить $CaCO_3$ в вакуумированный сосуд, то после наступления равновесия давление в сосуде будет равно величине p_{CO_2} , рассчитанной по уравнению (3.40) для данной температуры. Если же $CaCO_3$ поместить в сосуд с инертным газом, то после наступле-

ния равновесия парциальное давление CO_2 станет равным этому равновесному значению. Наличие инертного (по отношению к этой реакции) газа на величину p_{CO_2} не влияет, т. к. общее давление практически не влияет на летучесть конденсированной фазы (об этом говорилось ранее).

С увеличением температуры величина p_{CO_2} растет и при какой-то температуре станет равной 1 атм. Если система находится под атмосферным давлением, то при большей температуре равновесное существование данной соли невозможно. Здесь можно провести некую аналогию с фазовым переходом, например, воды. При давлении $p = 1$ атм вода не может быть в равновесном состоянии со своим паром при температуре больше 100°C . Однако, эта аналогия ограничена, поскольку в данном случае речь идет о химической реакции, имеющей конечную скорость. Для быстрого разложения карбонатов, гидратов и т. д. их нужно нагревать выше температуры, при которой давление диссоциации становится равным атмосферному, если речь идет об аппаратах атмосферного типа. У CaCO_3 температура диссоциации при атмосферном давлении равна 980°C . Примерная зависимость давления диссоциации от температуры для некоторых карбонатов приведена на рис. 3.3.

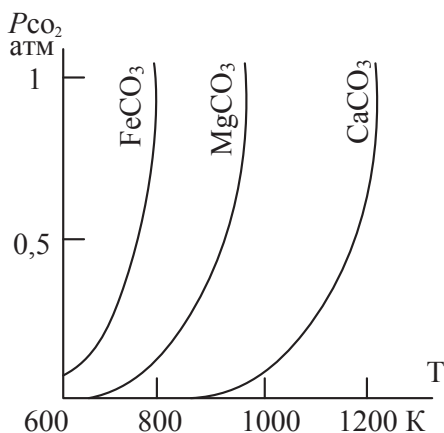


Рис. 3.3. Зависимость давления p_{CO_2} диссоциации некоторых карбонатов от абсолютной температуры T

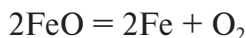
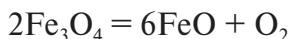
Что будет, если известняк помещен в сосуд, давление CO_2 в котором больше давления диссоциации, соответствующего данной температуре? Если в системе имеется CaO , то реакция (3.39) пойдет справа налево в сторону образования известняка. Если же в системе нет CaO , то ничего не будет.

Ряд солей и оксидов подвергается ступенчатой диссоциации. Особенно распространенной является ступенчатая дегидратация, когда по мере нагрева соли из нее последовательно выделяется одна или несколько молекул химически связанной воды. Типичной является дегидратация гидрата окиси алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в процессе его прокалики и превращения в глинозем Al_2O_3 (из глинозема путем электролиза в высокотемпературных ваннах получают алюминий). Она протекает в две стадии.

1. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$. По опытным данным разных авторов давление диссоциации $p_{\text{H}_2\text{O}}$ этой реакции становится равным одной атмосфере при температуре 160–200 °С.

2. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Давление диссоциации этой реакции становится равным одной атмосфере при температуре 385 °С.

Технически важным примером является ступенчатая диссоциация оксидов железа, протекающая по схеме:



Зависимости давления диссоциации p_{O_2} этих реакций от температуры приведены на рис. 3.4, причем давления отложены в логарифмической шкале, т.е. на шкале ординат равномерно откладываются логарифмы давления, а у делений указываются величины давления в атмосферах.

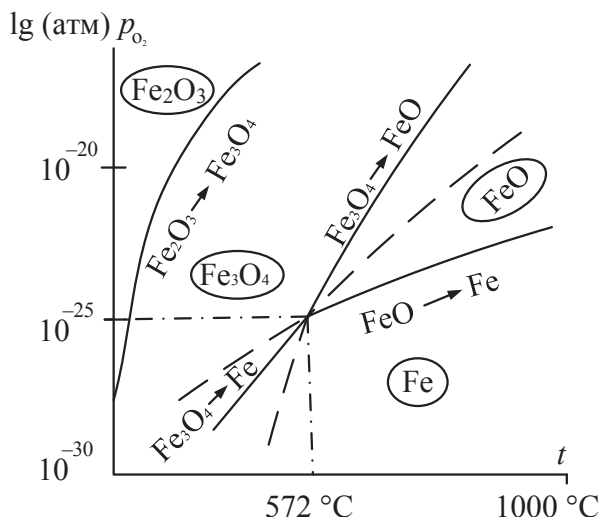


Рис. 3.4. Зависимость давления диссоциации оксидов железа от температуры

Как видно из рис. 3.4, последовательность написанных выше реакций диссоциации соблюдается лишь при температуре выше 572 °С. При более низких температурах закись железа FeO термодинамически неустойчива (расчетное давление диссоциации Fe₃O₄ на FeO и O₂ получается ниже, чем в реакции $2\text{FeO} = 2\text{Fe} + \text{O}_2$ — см. пунктирные линии). В овалах на рис. 3.4 обозначены области термодинамически устойчивого состояния соответствующего окисла и чистого металла.

С практической точки зрения важно, что при высокотемпературном окислении железо проходит через те же стадии, но в обратной последовательности: $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ (при >572 °С), причем окалина состоит из последовательных слоев этих оксидов (но разной толщины). Железо не окислялось бы кислородом до FeO, если его давление было бы меньше 10⁻²⁵ атмосферы; измерить такое давление технически невозможно. Для сравнения укажем, что давление диссоциации оксида серебра $2\text{Ag}_2\text{O} = 4\text{Ag} + \text{O}_2$ при $t = 500$ °С равно 388 атм. Серебро будет окисляться в кислороде, находящемся при давлении выше указанного.

В среде, содержащей свободный кислород, железо будет окисляться всегда (в технически чистом азоте (в баллоне), например, концентрация кислорода равна 2–5 %).

При $t < 572$ °С железо сразу окисляется до Fe₃O₄. Благодаря высокой плотности даже тонкий слой Fe₃O₄ защищает поверхность железа от проникновения к ней кислорода, т. е. от дальнейшего окисления. Коэффициент его линейного расширения примерно такой же, как и у железа, поэтому при изменении температуры тонкая пленка Fe₃O₄ не отслаивается и не трескается. Эту его особенность используют для защиты изделий от коррозии (в частности, оружия, внутренней поверхности конденсаторов на электростанциях и др.) путем воронения, т. е. покрытия изделия пленкой Fe₃O₄ толщиной порядка 1 мкм. В Швеции такую сталь называют corten steel⁵ и используют для сооружения дымовых труб и на крышах зданий.

Зная давления диссоциации оксидов, легко определить, является ли данный газ окислителем или восстановителем железа. На рис. 3.5 наряду с зависимостью давления диссоциации закиси железа FeO, перестроенной из рис. 3.4, построена зависимость давления кислорода при диссоциации оксида углерода по реакции $2\text{CO} = 2\text{C} + \text{O}_2$. При ат-

⁵ Кортеновская сталь — легированная сталь, устойчивая к атмосферной коррозии.

мосферном давлении ($p_{\text{CO}} = 1$ атм) давление кислорода, образующегося при диссоциации СО при $t > 720^\circ\text{C}$, ниже, чем давление диссоциации FeO. Следовательно, при этих условиях оксид углерода не будет окислять железо. При $t < 720^\circ\text{C}$, наоборот, в результате диссоциации СО давление кислорода получается больше, чем при диссоциации FeO, значит реакция $2\text{FeO} = 2\text{Fe} + \text{O}_2$ пойдет справа налево, т. е. железо будет окисляться. Этот процесс, кстати, иногда наблюдается в печах для отжига белой жести: под слоем образующейся сажи (по реакции $2\text{CO} = 2\text{C} + \text{O}_2$) появляется окалина (выделившийся в этой реакции кислород окисляет железо: $2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$). Естественно, это приводит к браку.

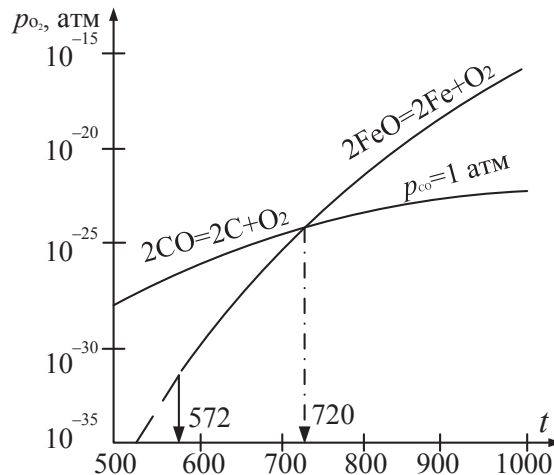


Рис. 3.5. Зависимость давления p_{O_2} диссоциации FeO и СО от температуры

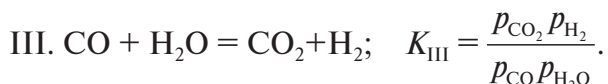
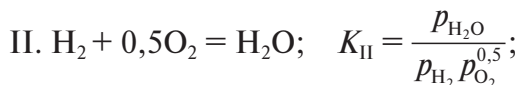
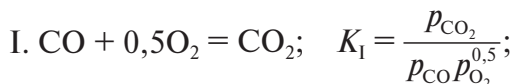
Принято считать, что CO_2 является окислителем железа, а СО — восстановителем его оксидов по реакции $\text{Fe} + \text{CO}_2 = \text{FeO} + \text{CO}$. Именно так трактуется этот вопрос в § 3.5.1. Из изложенного выше следует, что в некоторых условиях и СО может окислять железо (а хром, вольфрам, кремний, цинк и многие другие металлы окисляются оксидом углерода почти при всех условиях). Это не противоречит изложенному в § 3.5.1, но говорит о том, что при рассмотрении какого-либо процесса надо учитывать все реакции, которые могут в нем участвовать. В данном случае наряду с реакцией $\text{Fe} + \text{CO}_2 = \text{FeO} + \text{CO}$ нужно учесть и реакцию $\text{Fe} + \text{CO} = \text{FeO} + \text{C}$.

3.8. Связь между константами равновесия в сложной смеси

Если в смеси могут протекать несколько реакций и смесь находится в термодинамическом равновесии, то каждый компонент, находящийся в равновесии с участниками одной реакции, находится одновременно в равновесии и с участниками остальных реакций.

Рассмотрим равновесную смесь: CO_2 ; CO ; H_2O ; H_2 и O_2 .

В ней протекают следующие реакции:



Кислород находится в равновесии по реакциям I и II, т. е. в них величина p_{O_2} одна и та же. Исключая p_{O_2} из I и II, получим $K_{\text{III}} = K_{\text{II}}/K_{\text{I}}$.

Проще говоря, написанные 3 реакции зависимы. Вычитая почленно I реакцию из II, получим III: $\text{CO} - \text{H}_2 = \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ или $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Константа равновесия суммарной реакции равна произведению или частному констант равновесия слагаемых или вычитаемых реакций.

Вопросы к главе 3

1. Какой параметр отражает полноту химической реакции?
2. Что называется константой равновесия химической реакции?
3. Что позволяет определить значение химического сродства?
4. В каком направлении протекает реакция между компонентами в термобаростате при установлении равновесия.
5. При достижении какого параметра система считается равновесной?
6. Какие размерности констант равновесия реакций могут встречаться?

7. Чем определяется скорость системы к равновесию?
8. В чем заключается правило Ле Шателье при анализе равновесия химических реакций?
9. Какому значению равна активность вещества в конденсированной фазе при давлении близком к атмосферному?
10. Что называется тепловым эффектом процесса?
11. В какую сторону сдвигается равновесие с ростом температуры?
12. В чем заключается закон Гесса?
13. Какую теплоту сгорания проще использовать при составлении теплового баланса котла?
14. На что указывает индекс «0» в таблицах со значениями теплоты различных реакций?
15. Как влияет изменение давления в термодинамической системе при условии, что в реакции не происходит изменения числа молей участвующих в ней газообразных компонентов?
16. Что называется степенью диссоциации?

Глава 4.

РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

4.1. Общая методика расчета

Равновесный состав продуктов сгорания необходимо знать при расчете ракетных двигателей, печей безокислительного нагрева металла, для расчета аппаратов конверсии природного газа и многих топливных и химических технологий. На практике далеко не всегда удается получить равновесный состав, а зачастую бывает выгодно остановить процесс на какой-то стадии неравновесности, но в любом случае важно знать к чему придет термодинамическая система в равновесном состоянии. В случае необходимости для достижения равновесного состояния применяются катализаторы. Они не сдвигают равновесие данной реакции, но увеличивают скорости ее протекания как в прямом, так и в обратном направлениях.

Постановка задачи. Сжигаем 1 кг горючего и $\alpha \cdot G_0$ кг окислителя. Требуется найти количество и равновесный состав продуктов сгорания. Здесь G_0 — теоретически необходимое количество окислителя для полного сгорания одного килограмма горючего; α — коэффициент подачи окислителя, равный отношению количества действительно поданного окислителя к теоретически необходимому. В топочной технике величина α называется коэффициентом избытка воздуха⁶, но в ряде случаев количество вводимого в систему окислителя бывает меньше, чем необходимо для полного сгорания.

В ракетной технике часто трудно определить какой из смешиваемых перед сжиганием компонентов является горючим, а какой — окисли-

⁶ В зарубежных изданиях эта величина обозначается греческой буквой λ .

телем, поэтому их смесь называют просто топливом и расчеты выполняют на 1 кг этого топлива. Воспользуемся этим подходом.

Пусть в горючее и окислитель входят всего 4 элемента: O, N, C, H. Массовые доли этих элементов, отнесенные к одному килограмму топлива, равны

$$\begin{aligned} C_{\text{т}} &= \frac{C_{\text{гор}} + \alpha C_0 G_0}{1 + \alpha G_0}; \quad O_{\text{т}} = \frac{O_{\text{гор}} + \alpha O_0 G_0}{1 + \alpha G_0}; \\ H_{\text{т}} &= \frac{H_{\text{гор}} + \alpha H_0 G_0}{1 + \alpha G_0}; \quad N_{\text{т}} = \frac{N_{\text{гор}} + \alpha N_0 G_0}{1 + \alpha G_0}. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Здесь индексы «гор» и «о» характеризуют массу соответствующего элемента в одном килограмме горючего или окислителя; индекс «т» — топливо.

В ракетной технике обычно считают, что в продуктах сгорания могут присутствовать 12 компонентов: CO_2 , H_2O , CO , N_2 , O_2 , H_2 , OH , NO , H , O , N , $\text{C}_{\text{газ}}$. Газообразный углерод появляется при температуре выше 6000°C , не актуальной для топочной техники электрохимических генераторов. В то же время в топочных и печных технологиях целесообразно включение твердого углерода и метана, но в некоторых случаях CH_4 можно не включать. В конечном счете в каждой задаче рассматривается свой набор компонентов в продуктах сгорания, формируемых конкретной задачей.

Будем считать неизвестными парциальные давления p_i компонентов в продуктах сгорания. Для их определения имеем:

I. Уравнения материального баланса элементов: масса элемента, введенного в систему, равняется его массе в продуктах реакции. В данном случае число уравнений материального баланса равно четырем по числу элементов

$$C_{\text{т}} = \mu_{\text{C}} (M_{\text{CO}} + M_{\text{C}} + M_{\text{CO}_2}) = \mu_{\text{C}} \frac{M_{\text{т}}}{p} (p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}) + \mu_{\text{C}} M_{\text{C}}. \quad (4.2)$$

Здесь $M_{\text{к}}$ — число киломолей к-го компонента ($M_{\text{т}}$ — сумма числа киломолей всех газообразных компонентов) в продуктах сгорания, полученных из одного килограмма топлива; μ_{C} — молярная масса углерода (12 кг/кмоль)⁷. В преобразовании использовано равенство

⁷ В книге используются округленные значения молярных масс, кроме кислорода, у которого $\mu_{\text{O}} = 16$ точно. Отклонения от точных значений не превышают долей процента.

$M_k = r_k M_r = \frac{p_k}{p} M_r$, где r_k — объемная доля данного компонента. Предполагается, что углерод находится в равновесных продуктах в твердом виде. Если его нет в продуктах сгорания, то $M_c = 0$.

В общем случае парциальные давления войдут с коэффициентами, указывающими на число атомов данного элемента, входящих в соответствующую молекулу. Например,

$$\begin{aligned} H_T &= \mu_H (M_{H_2O} \cdot 2 + M_{H_2} \cdot 2 + M_{OH} \cdot 1 + M_H \cdot 1) = \\ &= \mu_H \frac{M_r}{p} (2p_{H_2O} + 2p_{H_2} + p_{OH} + p_H). \end{aligned}$$

Известно, что $M_r = \frac{1}{\mu_{cm}} = \frac{1}{\sum \mu_k r_k} = \frac{p}{\sum \mu_k p_k}$, где μ_{cm} — молярная масса смеси газов.

Подставив это значение M_r в равенство (4.2) с учетом первого равенства (4.1), получим

$$\frac{C_{гор} + \alpha C_0 G_0}{1 + G_0} = \frac{\mu_c}{\sum \mu_k p_k} (p_{CO} + p_{CO_2}) + \mu_c M_c.$$

Аналогичным образом запишем уравнения материального баланса для H, O и N. Получим 4 уравнения.

II. Уравнения равновесия реакций:

1. $CO + 0,5 O_2 = CO_2$; $K_1 = p_{CO_2} / (p_{CO} p_{O_2}^{0,5})$;
2. $C_{тв} + CO_2 = 2 CO$; $K_2 = p_{CO}^2 / p_{CO_2}$;
3. $N_2 + O_2 = 2NO$; $K_3 = p_{NO}^2 / (p_{N_2} p_{O_2})$.

.....

Число независимых уравнений равновесия равно числу компонентов минус число образующих их элементов, в данном случае $12 - 4 = 8$. При этом надо внимательно следить, чтобы в этих уравнениях присутствовали все компоненты равновесной смеси, перечисленные в уравнениях материального баланса. В противном случае система уравнений может оказаться незамкнутой, несмотря на то, что их количество равно требуемому: часть уравнений равновесия реакций могут оказаться зависимыми.

Полученная система нелинейных алгебраических уравнений (в данном случае их — 12) решается на ЭВМ для каждого вида горючего и окислителя и их соотношения (коэффициента подачи α). Для примера на рис. 4.1 представлена зависимость равновесного состава продуктов сгорания керосина ($C_{10}H_{18}$) с кислородом при $\alpha = 0,86$ [9] и дав-

лении, равном 1 МПа. Эта смесь использовалась в ракетах С. П. Королева. Авторы [9] не включили метан в число компонентов смеси, поскольку при высоких температурах (для которых и рассчитывался график) он, как и другие высшие углеводороды, полностью разлагается. Нами в нижнем левом углу пунктиром представлена ориентировочная зависимость для r_{CH_4} .

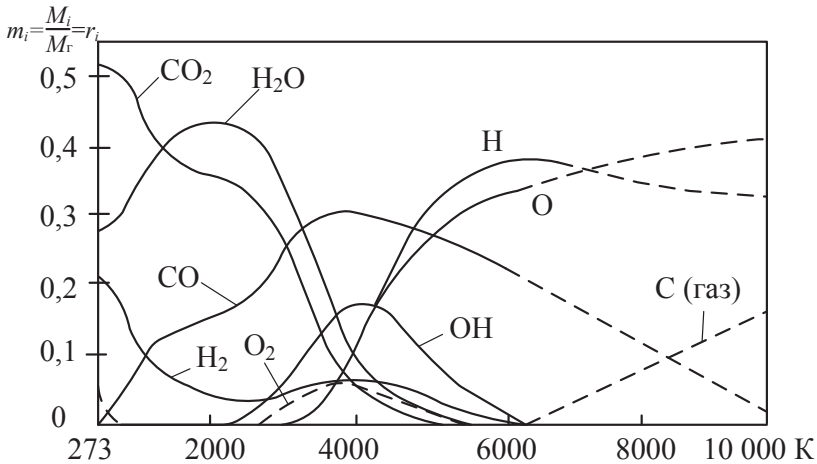


Рис. 4.1. Изменение относительных объемных концентраций r_i компонентов равновесных продуктов сгорания керосина с кислородом с увеличением абсолютной температуры T при $\alpha = 0,86$

Из рис. 4.1 видно, что до температуры примерно 2300 К состав определяется равновесием реакции водяного газа $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Она экзотермична, поэтому с ростом температуры увеличиваются концентрации CO и H_2O и, соответственно, уменьшаются r_{CO_2} и r_{H_2} . Примерно при $T = 2600$ К в продуктах сгорания появляется молекулярный кислород в результате диссоциации CO_2 и H_2O (напомним, что давление в системе равно 1 МПа и $\alpha = 0,86$), а еще раньше — OH (из-за диссоциации H_2O). При $T = 3000$ К появляются атомарные водород и кислород, а при $T = 6200$ К — пар углерода. Линии нанесены пунктиром из-за отсутствия достоверной информации о составе его формулы. При этих же температурах начинается заметная ионизация: от некоторых атомов отделяются электроны, газ становится электрическим проводником с тем меньшим удельным сопротивлением, чем выше температура, т. е. сильнее ионизация. В принципе ионизацию можно рассматривать тоже как реакцию. В справочнике [10] приведены константы равновесия реакций типа $\text{O} = \text{O}^+ + e$. При температурах до 10^4 К

в продуктах сгорания керосина с кислородом отношение количества ионов к количеству атомов ничтожно, поэтому на рис. 4.1 их концентрации отсутствуют.

4.2. *I*-*s*-диаграмма продуктов сгорания

По известному составу продуктов сгорания легко подсчитать их удельную энтальпию I , отнесенную на 1 кг: $I = \sum g_k I_k$. Массовая доля g_k компонента выражается через объемную r_k по формуле

$$g_k = \frac{\mu_k r_k}{\mu_{\text{см}}},$$

где $\mu_{\text{см}} = \sum \mu_k r_k$ — молярная масса газообразных продуктов сгорания, а $r_{\text{см}} = p_k / p$. Как отмечалось выше, в отличие от «Нормативного метода» расчета котлов [7], в химической термодинамике оперируют так называемой полной энтальпией, включающей и энтальпию образования компонентов из простых элементов, энтальпию которых принимают равной нулю при температуре 25 °С (иногда 20 °С, но в масштабе тысяч градусов эта разница роли не играет). При отсутствии фазовых переходов (в частности, для идеальных газов)

$$I_{k,T} = I_{k,298} + \int_{298}^T c_{p,k} dT. \quad (4.3)$$

Для простых (свободных) элементов (O_2 , H_2 , N_2 , C и т. д.) принимается $I_{k,298} = 0$, поэтому для них $I_{k,T} > 0$ при $T > 298$ К. Продукты сгорания образуются с выделением теплоты. Определяя теплоту сгорания \tilde{Q}_{298} в термобаростате, необходимо отвести ее от реагирующей системы (чтобы поддерживать $T = 298$ К = const), т. е. по принятому в термодинамике правилу знаков она отрицательна и, следовательно, по первому закону термодинамики в изобарном процессе $\Delta I = -\tilde{Q}_{298}$, т. е. энтальпия продуктов экзотермической реакции получается меньше, чем исходных реагентов. Если продукты сгорания образуются из простых элементов, у которых $I_{298} = 0$, то энтальпия этих продуктов получается отрицательной (например, $\Delta I_{\text{CO}_2,298} = I_{\text{CO}_2,298} - I_{\text{C},298} - I_{\text{O}_2,298} = I_{\text{CO}_2,298} = -Q_{p,298}$, т. к. $I_{\text{C},298} = I_{\text{O}_2,298} = 0$). Поэтому энтальпии CO_2 , H_2O ,

СО при невысоких температурах отрицательны и возрастают (т.е. уменьшаются по абсолютной величине) с увеличением температуры, переходя через нуль при какой-то температуре (СО – 3450 К, H_2O – 5100 К). У продуктов диссоциации (Н, О, ОН) $I_{\text{к,Т}} > 0$ при всех температурах. Следовательно, при не очень высоких температурах Is-диаграмма располагается в области отрицательных значений I , а при высоких температурах переходит в область положительных энтальпий (рис. 4.2).

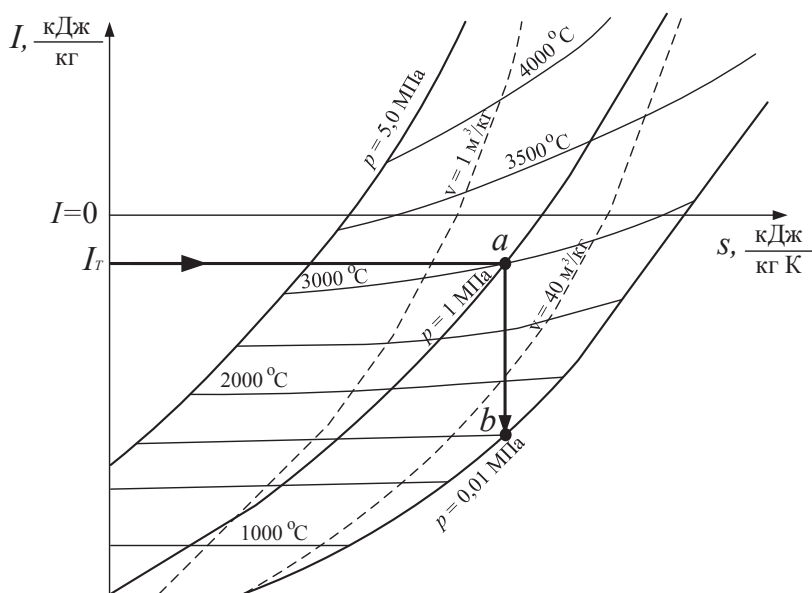


Рис. 4.2. Is-диаграмма продуктов сгорания керосина ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}$) с кислородом при $\alpha = 0,86$

Энтропия s_{T} продуктов сгорания при заданной температуре Т, кДж/(кг·К),

$$s_{\text{T}} = \sum s_{\text{к,Т}} g_{\text{к}}, \quad (4.4)$$

где энтропия $s_{\text{к,Т}}$ идеальных газов подсчитывается по формуле (при известной зависимости теплоемкости $c_{\text{р,к}}$ от температуры)

$$s_{\text{к,Т}} = s_{\text{к,298}} + \int_{298}^{\text{T}} c_{\text{р,к}} \frac{dT}{T}.$$

Каждому составу топливной смеси (горючее + окислитель при заданном значении α) соответствует своя диаграмма, причем химиче-

ская формула топлива значения не имеет: важно лишь соотношение между элементами в нем (С, Н, О, N и др.).

Для углеводородных топлив (C_nH_{2n} и C_nH_{2n+2}) с воздухом и кислородом состав равновесных продуктов сгорания, их энтальпия и энтропия в зависимости от температуры приведены в [8, 10].

Из рис. 4.2 видно, что пока нет диссоциации, т. е. состав продуктов сгорания не зависит от давления, изотермы горизонтальны, т. к. энтальпия идеальных газов зависит только от температуры и при $t = \text{const}$ энтальпия тоже постоянна.

При диссоциации, скажем $H_2O = H_2 + 0,5O_2$, объем увеличивается, значит, с уменьшением давления равновесие реакции диссоциации двигается вправо (правило Ле Шателье). В продуктах сгорания появляется теплота, затраченная на диссоциацию. Следовательно, энтальпия продуктов сгорания при той же температуре будет выше: изотерма становится возрастающей функцией энтропии.

С помощью Is -диаграммы можно рассчитывать процессы так же, как их рассчитывают по hs -диаграмме водяного пара, например, адиабатное истечение продуктов сгорания из сопла ракеты (линия ab на рис. 4.2 расширения газов от $p = 1$ МПа до $p = 0,01$ МПа). Но здесь есть существенное отличие. Дело в том, что в процессе расширения уменьшаются температура и давление продуктов сгорания, а с ними меняется и их равновесный состав. На рис. 4.3 представлены три варианта истечения. Если бы в каждом сечении сопла успевал установиться равновесный состав, истечение изображалось бы линией 1. Но скорости истечения в современных реактивных двигателях сравнимы со скоростями движения молекул (порядка тысяч метров в секунду), за короткое время реакции могут не завершиться. Предельный случай, когда состав в процессе истечения не меняется вообще (кривая 3), по Is -диаграмме рассчитывать нельзя, но легко рассчитать аналитически, зная «замороженный» состав газов в точке a . Расчет с учетом кинетики реакций (кривая 2) является самостоятельной сложной задачей.

По Is -диаграмме легко найти адиабатную (теоретическую) температуру t_a , когда вся теплота, выделяющаяся в реакциях, затрачивается на нагрев продуктов сгорания, т. е. их энтальпия I_T равняется энтальпии исходных реагентов $I_T = (I_{гор} + \alpha I_o G_o) / (1 + \alpha G_o)$. Здесь $I_{гор}$ и I_o — удельные энтальпии горючего и окислителя. На рис. 4.2 при указанной стрелкой энтальпии I_T и $p = 1$ МПа величина $t_a = 3000$ °С.

Для данного топлива (т.е. смеси горючего с окислителем) она зависит от коэффициента подачи α , достигая максимума при его значении, равном или несколько меньшим единицы (из-за диссоциации). Например, в смеси природного газа с холодным воздухом при $p = 0,1 \text{ МПа}$ и $\alpha = 1$, $t_a = 2010^\circ\text{C}$ (диссоциация при этих условиях еще не заметна).

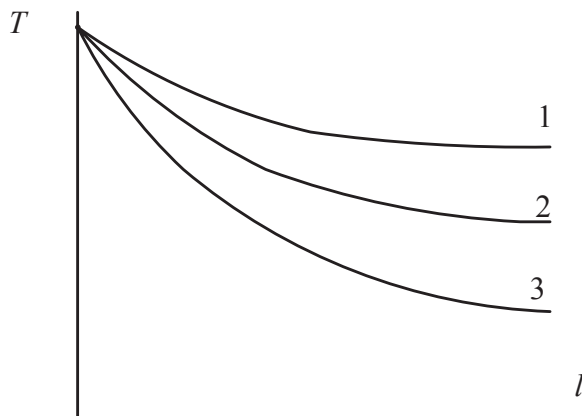


Рис. 4.3. Изменение температуры T продуктов сгорания по длине l сопла при их истечении

Увеличить температуру горения в промышленных агрегатах можно обогащая дутье кислородом или подогревая его, в том числе и за счет регенерации (рекуперации). При этом надо иметь в виду, что подогрев воздуха на 100°C увеличивает t_a на меньшую величину, во-первых, из-за увеличения теплоемкости газов с температурой, а, во-вторых, из-за диссоциации (при $t_a > 2000^\circ\text{C}$). В пределе может оказаться, что после смешения исходного горючего с нагретым воздухом температура в результате протекания реакций до равновесия не изменится: вся теплота горения будет затрачена на реакции диссоциации. Более высокую температуру без внешнего источника получить нельзя. Для природного газа с воздухом при $p = 0,1\text{--}2 \text{ МПа}$ эта предельная температура равна $3400\text{--}3500^\circ\text{C}$. Нагреть газы до более высокой температуры можно в плазмотронах (т.е. по сути электричеством) или в ударных трубах (кратковременно).

4.3. Расчет равновесного состава продуктов неполного сгорания углеводородных топлив в области умеренно-высоких температур

Под умеренно-высокими понимаются температуры в диапазоне от 700 до 1800 °С, наиболее интересные для технологических печных и электрохимических процессов. При этих температурах диссоциации H_2O и CO_2 , а тем более H_2 и CO , еще не происходит, но CH_4 диссоциирует практически полностью.

Пусть окислитель представляет собой сухую смесь O_2 и N_2 (воздух 21 % O_2 , 79 % N_2). Это значит, что водяной пар, поступивший в смесь горючего и окислителя любым способом (в том числе и пар, содержащийся, например, в воздухе, служащем окислителем) необходимо включить в состав горючего. При таком подходе расчетные формулы получаются нагляднее.

Состав горючего задается в виде условной молекулы $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_l\text{N}_q$. Фактически величины n , m , l и q представляют собой числа киломолей соответствующего элемента на кмоль горючего. Особенно удобен такой подход для горючего, молекулярный состав которого известен. Например, оно представляет собой смесь H_2O , CH_4 , CO_2 , H_2 и N_2 , например состав природного газа, биогаза и т. д. Тогда

$$\begin{aligned}n &= m_{\text{CH}_4} \cdot 1 + m_{\text{CO}_2} \cdot 1, \\m &= m_{\text{CH}_4} \cdot 4 + m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 2 + m_{\text{H}_2} \cdot 2, \\\ell &= m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 1 + m_{\text{CO}_2} \cdot 2, \\q &= m_{\text{N}_2} \cdot 2,\end{aligned}$$

где m_i — мольные доли данного компонента смеси (для идеальных газов они равны объемным долям r_i).

В этом случае расчет будет выполняться на один киломоль горючего, т. е. на $\mu_{\text{C}}n + \mu_{\text{H}}m + \mu_{\text{O}}l + \mu_{\text{N}}q$ килограммов его, где μ_i — молекулярная масса соответствующего элемента в кг/кмоль.

Поскольку состав газообразного горючего обычно дается на сухую массу, то следует особо подчеркнуть необходимость учета содержащихся в нем водяных паров соответствующим пересчетом состава на рабочую массу.

Если известен лишь элементный состав горючего (обычно жидкого или твердого), т. е. содержание $\text{C}_{\text{гор}}^{\text{p}}$, $\text{H}_{\text{гор}}^{\text{p}}$, $\text{O}_{\text{гор}}^{\text{p}}$, $\text{N}_{\text{гор}}^{\text{p}}$ данного элемента в килограммах на килограмм его рабочей массы, то

$$n = \frac{C_{\text{гор}}^p}{12}; \quad m = \frac{H_{\text{гор}}^p}{1} + \frac{2W_{\text{гор}}^p}{18}; \quad \ell = \frac{O_{\text{гор}}^p}{16} + \frac{W_{\text{гор}}^p}{18}; \quad q = \frac{N_{\text{гор}}^p}{14},$$

где $W_{\text{гор}}^p$ — влажность горючего на его рабочую массу. При таком подсчете количества компонентов в продуктах сгорания будут отнесены фактически на 1 кг рабочей массы горючего, т. е. молярная масса горючего будет равна 1 кг/кмоль.

В общем случае нужно учитывать и компоненты, содержащиеся в золе, которые могут влиять на состав равновесной смеси (например, CaCO_3 , разлагающийся при нагреве на CaO и CO_2).

В диапазоне 700–900 °С в продуктах сгорания могут содержаться в практически заметных количествах 7 компонентов: CO_2 , CO , H_2O , H_2 , CH_4 , N_2 и $\text{C}_{\text{тв}}$, состоящих из четырех элементов. Уравнения материального баланса элементов запишем в виде

$$n = M_{\text{CO}_2} + M_{\text{CO}} + M_{\text{CH}_4} + M_{\text{C}}; \quad (4.5)$$

$$m = 2M_{\text{H}_2\text{O}} + 2M_{\text{H}_2} + 4M_{\text{CH}_4}; \quad (4.6)$$

$$\ell + M_{\text{O}}^{\text{окисл}} = 2M_{\text{CO}_2} + M_{\text{CO}} + M_{\text{H}_2\text{O}}; \quad (4.7)$$

$$q + M_{\text{N}}^{\text{окисл}} = 2M_{\text{N}_2}, \quad (4.8)$$

где M_i — число молей соответствующего компонента в продуктах сгорания.

Запишем уравнения (4.5) и (4.7) для стехиометрической смеси ($\alpha = 1$). Напомним, что под α понимается отношение количества действительно поданного окислителя $M_{\text{O}}^{\text{окисл}}$ к теоретически необходимому его количеству для полного сгорания горючего $M_{\text{O}}^{\text{стех}}$. При $\alpha = 1$ продукты неполного сгорания отсутствуют: весь углерод реагирует до CO_2 , а водород — до H_2O . Из уравнений (4.5)–(4.7) получим: $M_{\text{CO}_2}^{\text{стех}} = n$; $M_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{стех}} = 0,5m$; $\ell + M_{\text{O}}^{\text{стех}} = 2n + 0,5m$, откуда

$$M_{\text{O}}^{\text{стех}} = 2n + 0,5m - \ell. \quad (4.9)$$

По определению, $\alpha = M_{\text{O}}^{\text{окисл}} / M_{\text{O}}^{\text{стех}}$, т. е. $M_{\text{O}}^{\text{окисл}} = M_{\text{O}}^{\text{стех}} \cdot \alpha$.

С учетом выражения (4.9) уравнение (4.7) запишем в виде:

$$\ell + \alpha(2n + 0,5m - \ell) = 2M_{\text{CO}_2} + M_{\text{CO}} + M_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (4.10)$$

Уравнение (4.8) представим в форме

$$M_{N_2} = 0,5q + 0,5 \frac{2M_{N_2}^{\text{окисл}}}{2M_{O_2}^{\text{окисл}}} M_O^{\text{окисл}} = 0,5(q + \Psi M_O^{\text{окисл}}), \quad (4.11)$$

где $\Psi = \frac{M_{N_2}^{\text{окисл}}}{M_{O_2}^{\text{окисл}}}$. Для воздуха, например, $\Psi = \frac{r_{N_2}^{\text{окисл}}}{r_{O_2}^{\text{окисл}}} = \frac{0,79}{0,21} = 3,76$.

Подставив в формулу (4.11) величину $M_O^{\text{окисл}}$ через $M_O^{\text{стех}}$, окончательно получим

$$M_{N_2} = 0,5[q + \Psi\alpha(2n + 0,5m - \ell)]. \quad (4.12)$$

Далее расчет можно разделить на три случая.

I. В системе имеется свободный твердый углерод или термодинамически возможно образование сажи. В качестве примера можно привести газификацию углерода (горючего) в плотном слое.

Рассмотрим равновесие реакций

$$C + CO_2 = 2CO; \quad K_1 = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} a_c} = \frac{M_{CO}^2 p}{M_{CO_2} M_r a_c}; \quad (4.13)$$

$$C + H_2O = CO + H_2; \quad K_2 = \frac{M_{CO} M_{H_2} p}{M_{H_2O} M_r a_c}; \quad (4.14)$$

$$CH_4 = C + 2H_2; \quad K_3 = \frac{M_{H_2}^2 p a_c}{M_{CH_4} M_r}. \quad (4.15)$$

В дальнейшем примем, что углерод находится в свободном состоянии в виде графита, поэтому его активность $a_c = 1$. Суммарное число молей продуктов, образовавшихся при сгорании,

$$M = M_C + M_r = M_C + M_{CO_2} + M_{H_2O} + M_{CO} + M_{H_2} + M_{N_2} + M_{CH_4}. \quad (4.16)$$

Деление M_i на M_r дает относительную объемную (и равную ей мольную) концентрацию данного газообразного компонента в продуктах сгорания.

Замкнутая система уравнений (4.5), (4.6), (4.10), (4.12)–(4.16) легко решается на ЭВМ методом последовательных приближений в любом математическом пакете (например, Matlab или Mathcad), а в некоторых частных случаях (например, система метан — сухой окислитель) допускает и аналитическое решение. Необходимые для ее решения константы равновесия приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Константы равновесия некоторых реакций в зависимости от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$	$\text{CH}_4 = \text{C} + \text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$
	K	$K_1, \text{ ат}$	$K_2, \text{ ат}$	$K_3, \text{ ат}$	$K_4, \text{ ат}$
600	2,696	0,08461	0,2282	2,007	0,4578
650	2,052	0,3111	0,6384	3,925	2,506
700	1,621	0,9764	1,6319	7,125	11,28
750	1,309	2,777	3,636	12,34	44,87
800	1,086	7,035	7,638	20,24	$1,846 \cdot 10^2$
850	0,9148	16,57	15,16	31,98	$4,848 \cdot 10^2$
900	0,7855	35,78	28,11	48,41	$13,61 \cdot 10^2$
950	0,6831	73,11	49,94	71,23	$35,58 \cdot 10^2$
1000	0,6027	$1,399 \cdot 10^2$	84,29	$1,014 \cdot 10^2$	$85,43 \cdot 10^2$
1050	0,537	$2,559 \cdot 10^2$	$1,374 \cdot 10^2$	$1,411 \cdot 10^2$	$19,39 \cdot 10^3$
1100	0,4838	$4,441 \cdot 10^2$	$2,149 \cdot 10^2$	$1,914 \cdot 10^2$	$41,12 \cdot 10^3$
1150	0,4391	$7,44 \cdot 10^2$	$3,268 \cdot 10^2$	$2,548 \cdot 10^2$	$83,23 \cdot 10^3$
1200	0,4021	$11,96 \cdot 10^2$	$4,811 \cdot 10^2$	$3,319 \cdot 10^2$	$15,96 \cdot 10^4$
1250	0,3704	$18,69 \cdot 10^2$	$6,923 \cdot 10^2$	$4,258 \cdot 10^2$	$29,48 \cdot 10^4$
1300	0,3436	$28,22 \cdot 10^2$	$9,698 \cdot 10^2$	$5,37 \cdot 10^2$	$52,08 \cdot 10^4$
1350	0,3204	$41,66 \cdot 10^2$	$13,35 \cdot 10^2$	$6,693 \cdot 10^2$	$89,32 \cdot 10^4$
1400	0,3005	$59,77 \cdot 10^2$	$17,96 \cdot 10^2$	$8,217 \cdot 10^2$	$14,76 \cdot 10^5$
1450	0,2829	$84,05 \cdot 10^2$	$23,78 \cdot 10^2$	$9,984 \cdot 10^2$	$23,75 \cdot 10^5$
1500	0,2675	$10,56 \cdot 10^3$	$30,93 \cdot 10^2$	$11,98 \cdot 10^2$	$37,05 \cdot 10^5$

Результаты расчета приведены на рис. 4.4 (область рисунков при $\alpha < \alpha_c'$). Из них прежде всего следует, что уже при $t = 800^\circ\text{C}$ содержание CO_2 и H_2O в равновесных продуктах сгорания в присутствии твердого углерода составляет менее 1 %, а CH_4 — не более 2 % (при $\alpha_b > 0,1$ и $p = 1$ атм).

С повышением температуры равновесие реакций (4.13)–(4.15) сдвигается вправо (константы K_1 , K_2 и K_3 увеличиваются, см. табл. 4.1), величины M_{CO_2} , $M_{\text{H}_2\text{O}}$ и M_{CH_4} еще уменьшаются, так что ими можно в первом приближении пренебречь по сравнению с M_{CO} , M_{H_2} и M_{N_2} . В результате оказывается, что для расчета равновесного состава, т. е. содержания CO , H_2 , N_2 и свободного углерода, достаточно лишь уравнений материального баланса⁸.

⁸ Это не значит, что уравнения равновесия реакций (4.13)–(4.15) не нужны для расчета равновесного состава, поскольку именно из них вытекают условия, позволяющие упростить решение.

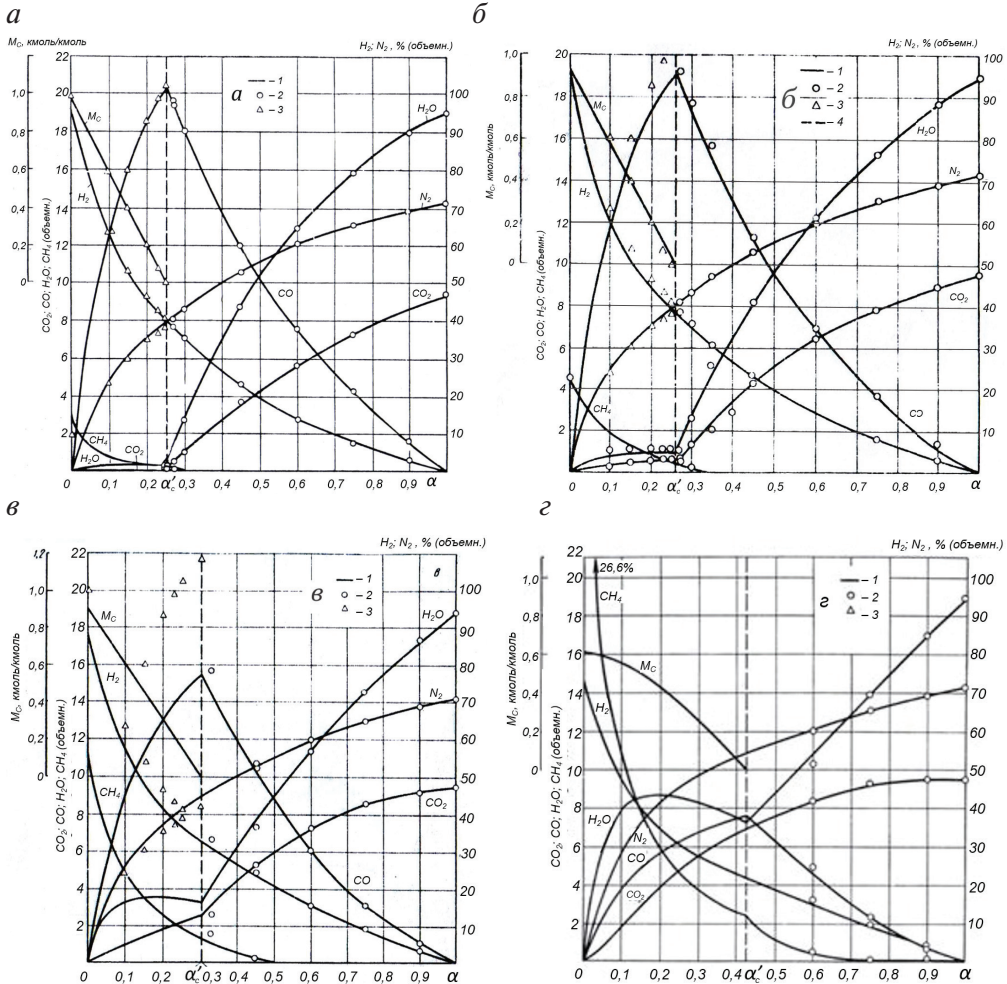


Рис. 4.4. Равновесный состав продуктов сгорания метана в сухом воздухе (в объемных процентах на влажные продукты сгорания) в зависимости от коэффициента расхода воздуха α при различных температурах:

a — 900 °C; *б* — 800 °C; *в* — 700 °C; *г* — 600 °C. 1 — точный расчет по формулам (4.5)–(4.8) и (4.12)–(4.16) для $\alpha < \alpha_c'$ и формулам (4.5)–(4.8) и (4.22)–(4.25) для $\alpha > \alpha_c'$; 2 — по формулам (4.21), (4.30), (4.31) и (4.26)–(4.28); 3 — по формулам (4.17)–(4.20) и (4.12)

Из уравнения (4.10) получаем

$$M_{\text{CO}} \cong \ell + \alpha(2n + 0,5m - \ell). \quad (4.17)$$

Из уравнения (4.6).

$$M_{\text{H}_2} \cong 0,5m. \quad (4.18)$$

Уравнение (4.12) не меняется.

И, наконец, из уравнения (4.5) с учетом (4.17) получим число молей углерода, выделившегося в виде сажи

$$M_{\text{C}} = n - M_{\text{CO}} = (n - \ell) - \alpha(2n + 0,5m - \ell). \quad (4.19)$$

Число молей газообразных продуктов

$$M_{\text{r}} = M_{\text{CO}} + M_{\text{H}_2} + M_{\text{N}_2}, \quad (4.20)$$

а суммарное число молей компонентов в продуктах сгорания $M = M_{\text{r}} + M_{\text{C}}$.

Фактически считаем при таком подходе, что метан полностью разлагается, весь кислород соединяется с углеродом, образуя CO, а весь водород и оставшийся не связанным углерод выделяются в свободном состоянии (последний — в виде сажи).

По сути дела, такой подход является в первом приближении решения задачи. В случае необходимости величины M_{CO_2} , $M_{\text{H}_2\text{O}}$ и M_{CH_4} можно рассчитать по формулам (4.13)–(4.15), подставляя в них найденные значения M_{CO} , M_{H_2} и M_{r} , — получим второе приближение и т. д.

Собственно, это и есть метод Ньютона, с помощью которого компьютерная программа решает систему нелинейных уравнений. Однако при $t = 900^\circ\text{C}$ достаточную точность дает уже первое приближение.

Объемные доли компонентов (кроме углерода, естественно) рассчитываются по формуле $r_i = M_i / M_{\text{r}}$. Количество твердого углерода M_{C} получается в кмольях на кмоль исходного горючего.

Из уравнения (4.19) следует, что при $t \geq 900^\circ\text{C}$ величина $M_{\text{C}} = 0$ при коэффициенте расхода воздуха

$$\alpha_{\text{C}} = \frac{n - \ell}{2n + 0,5m - \ell}. \quad (4.21)$$

Это предельное значение α , при котором в равновесных продуктах сгорания может образоваться свободный углерод (сажа). Другими словами

α_C — это граница сажеобразования. При $\alpha > \alpha_C$ величина M_C получается отрицательной. Поскольку было принято наличие свободного углерода в равновесных продуктах, это означает, что углерод должен подаваться в систему. Его количество, отнесенное на киломоль исходного горючего, равно M_C . В качестве примера можно привести газогенератор или доменную печь, в которую для экономии кокса вдувают природный газ.

Если же углерод не вводится в систему «извне», то при $\alpha > \alpha_C$ реакции (4.13)–(4.15) к анализу этой системы отношения не имеют.

При температуре меньше 1200 К первое приближение может приводить к заметной ошибке. В частности, точное решение приведенной выше системы уравнений на ЭВМ показывает, что предельное по сажевыделению значение коэффициента расхода воздуха α_C' увеличивается с уменьшением температуры.

В качестве иллюстрации приводим значения α_C' для смеси: метан — сухой воздух при разных температурах.

Температура смеси, К	1300	1200	1100	1000	900
α_C'	0,252	0,254	0,265	0,29	0,44

В равновесных продуктах сгорания такой смеси, имеющих температуру 600 °С, сажа будет выделяться уже при $\alpha < 0,45$, в то время как формула (4.25) дает значение $\alpha_C = 0,25$, достаточно точное при $T \geq 1200$ К.

В случае расчета риформинга природного газа или топливных элементов необходимо использовать данный подход.

II. Свободного углерода в системе нет. Сажеобразование термодинамически невозможно.

Такой режим имеет место при $\alpha > \alpha_C'$. В этом случае уравнения материального баланса элементов (4.5)–(4.8) остаются прежними, но $M_C = 0$. Продукты сгорания могут содержать 6 компонентов.

$$M = M_r = M_{\text{CO}_2} + M_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{CO}} + M_{\text{H}_2} + M_{\text{N}_2} + M_{\text{CH}_4}. \quad (4.22)$$

Значит, кроме четырех уравнений баланса нужно иметь еще два уравнения равновесия реакций, чтобы система уравнений была замкнутой. Понятно, что уравнения (4.13)–(4.15) к этому случаю отношения не имеют.

Выберем в качестве независимых реакцию водяного газа

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2; \quad K = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{M_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{H}_2}}{M_{\text{CO}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.23)$$

и реакцию конверсии метана водяным паром

$$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}_2; \quad K_4 = \frac{M_{\text{H}_2}^3 M_{\text{CO}}}{M_{\text{CH}_4} M_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{p}{M_{\text{r}}} \right)^2. \quad (4.24)$$

Из табл. 4.1 видно, что при $t > 800$ °С величина K_4 достаточно велика, т. е. равновесие реакции (4.24) сильно сдвинуто вправо. На этом основании пренебрежем величиной M_{CH_4} в уравнении (4.22).

Азот в реакциях не участвует, поэтому его количество в продуктах сгорания по-прежнему определяется из уравнения баланса (4.12). Представим его в виде (с учетом уравнения (4.21))

$$M_{\text{N}_2} = 0,5q + 0,5\Psi \frac{\alpha}{\alpha_{\text{C}}} (n - \ell). \quad (4.25)$$

Следовательно, состав продуктов сгорания при $\alpha_{\text{C}} < \alpha < 1$ определяется только равновесием реакции водяного газа. Это дает возможность аналитически решить систему оставшихся пяти уравнений.

Из выражения (4.5)

$$M_{\text{CO}} = n - M_{\text{CO}_2}. \quad (4.26)$$

Из формулы (4.10) с учетом уравнений (4.21) и (4.26)

$$\begin{aligned} M_{\text{H}_2\text{O}} &= \ell - M_{\text{CO}} - 2M_{\text{CO}_2} + \alpha(2n + 0,5m - \ell) = \\ &= \ell - n - M_{\text{CO}_2} + \alpha \frac{n - \ell}{\alpha_{\text{C}}} = (n - \ell) \left(\frac{\alpha}{\alpha_{\text{C}}} - 1 \right) - M_{\text{CO}_2}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Из выражения (4.6) с учетом (4.27) при $M_{\text{CH}_4} = 0$

$$M_{\text{H}_2} = 0,5m - M_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5m - (n - \ell) \left(\frac{\alpha}{\alpha_{\text{C}}} - 1 \right) + M_{\text{CO}_2}. \quad (4.28)$$

Подставив M_{CO} , $M_{\text{H}_2\text{O}}$ и M_{H_2} в уравнение (4.23), получим квадратное уравнение относительно M_{CO_2} :

$$\begin{aligned} K(n - M_{\text{CO}_2})(n - \ell) \left(\frac{\alpha}{\alpha_{\text{C}}} - 1 \right) - K(n - M_{\text{CO}_2})M_{\text{CO}_2} = \\ = 0,5mM_{\text{CO}_2} - M_{\text{CO}_2}(n - \ell) \left(\frac{\alpha}{\alpha_{\text{C}}} - 1 \right) + M_{\text{CO}_2}^2. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Его решение имеет вид

$$M_{\text{CO}_2} = \left[\frac{0,5m+n}{2(1-K)} - \frac{\ell}{2} - \frac{(n-\ell)}{2} \frac{\alpha}{\alpha_c} \right] \times \\ \times \left[\pm \sqrt{1 + \frac{4(n-\ell) \left(\frac{\alpha}{\alpha_c} - 1 \right) Kn}{(1-K) \left[\frac{0,5m+n}{1-K} - \ell - (n-\ell) \frac{\alpha}{\alpha_c} \right]^2}} - 1 \right]. \quad (4.30)$$

В рассматриваемом диапазоне температур ($t \geq 825^\circ\text{C}$) константа равновесия водяного газа меньше единицы (см. табл. 4.1), т. е. скобка перед корнем обычно получается положительной, поэтому перед корнем тоже оставляем положительный знак. Подставляя найденное значение M_{CO_2} в уравнения (4.26)–(4.28), вычислим соответственно M_{CO} , $M_{\text{H}_2\text{O}}$ и M_{H_2} и, подставляя их вместе с M_{N_2} из формулы (4.25) в уравнение (4.22), найдем общее число молей продуктов сгорания, полученных из одного моля исходного горючего и соответствующего количества окислителя

$$M = n + 0,5 \left[m + q + \Psi(n-\ell) \frac{\alpha}{\alpha_c} \right]. \quad (4.31)$$

Поскольку в реакции (4.23) число молей не меняется, величина M (т. е. фактически объем продуктов сгорания при Н.Ф.У) не зависит от константы K ее равновесия (т. е. от температуры системы), а определяется лишь составом исходного горючего и линейно увеличивается с увеличением коэффициента подачи воздуха α . Относительные объемные концентрации компонентов равновесного состава рассчитываются по формуле $r_i = M_i/M$.

При $K = 1$, что соответствует температуре 825°C формула (4.30) дает неопределенность. Раскрывая ее (а проще — решив уравнение (4.29) при $K = 1$), получим

$$M_{\text{CO}_2} = \frac{n(n-\ell) \left(\frac{\alpha}{\alpha_c} - 1 \right)}{n + 0,5m}.$$

Далее число молей остальных компонентов рассчитывается по формулам (4.25)–(4.28).

III. Коэффициент расхода воздуха $\alpha \geq 1$. Это — режим полного горения, который характерен для топок котлоагрегатов. Поскольку при $t \leq 1800^\circ\text{C}$ диссоциация CO_2 и H_2O еще не заметна, продукты сгорания состоят из CO_2 , H_2O , N_2 и O_2 . Их содержание рассчитывается по уравнениям материального баланса (4.5)–(4.8), с учетом того, что весь углерод горючего превращается в CO_2 , весь водород — в H_2O , а весь азот и избыточный кислород проходят в продукты сгорания транзитом. По Нормативному методу [7] расчет ведут на 1 кг горючего (в [7] оно называется «топливом»).

Закключение. Для наглядности на рис. 4.5 представлено изменение количества молей компонентов в зависимости от коэффициента расхода воздуха при сжигании метана с сухим воздухом. В этом случае $n = 1$; $m = 4$; $\Psi = 3,76$; $\ell = q = 0$. $\alpha_c = 1/(2 + 2) = 0,25$. Продукты полного сгорания (при $\alpha = 1$) состоят из: $r_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{стех}}}{M_{\text{стех}}} = \frac{2}{10,52} = 0,18$; $r_{\text{CO}_2} = \frac{M_{\text{CO}_2}^{\text{стех}}}{M_{\text{стех}}} = \frac{1}{10,52} = 0,095$; остальное — азот.

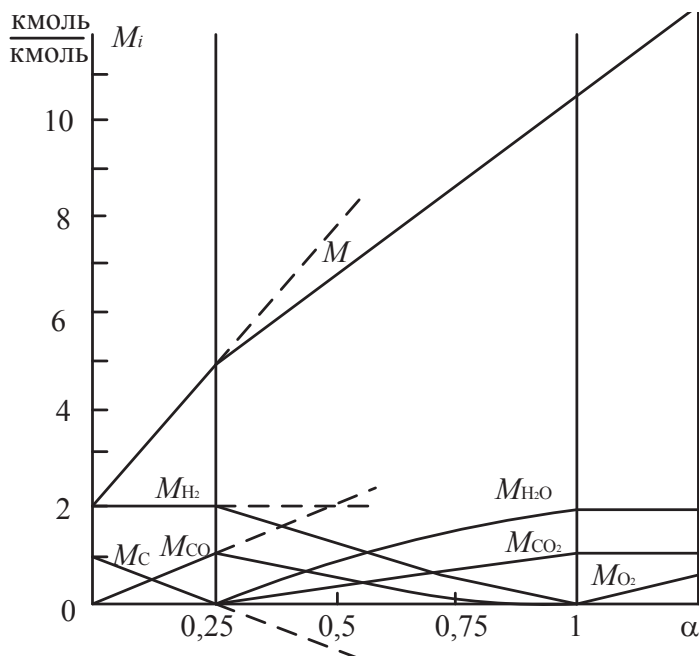


Рис. 4.5. Количества киломолей M_i компонентов в равновесных продуктах сгорания (отнесенные к одному киломолю метана) в зависимости от коэффициента расхода сухого воздуха α . Пунктирные линии — при вводе углерода в систему извне

Содержание этого параграфа имеет прежде всего методологический характер, позволяя представить изменение состава равновесных продуктов сгорания при изменении коэффициента расхода воздуха во всем диапазоне. На практике обычно необходимо рассчитать равновесный состав при конкретных условиях, в частности, заданных расходах реагентов. При этом зачастую не акцентируется какой реагент является горючим, а какой окислителем, например при паровой конверсии природного газа. В этом случае удобнее сразу записывать условную формулу исходного «топлива» в виде $C_N H_M O_L N_Q$, подсчитывая числа атомов N , M , L и Q в условной молекуле его с учетом всех компонентов, участвующих в реакции.

Это упрощает уравнения баланса элементов (исключает из них α), которые решаются на ЭВМ вместе с соответствующими уравнениями равновесия реакций. В случае справедливости пункта II данного параграфа вместо формулы (4.30) получается (путем подстановки в нее $\alpha = 0$)

$$M_{\text{CO}_2} = \left[\frac{0,5M + N}{2(1-K)} - \frac{L}{2} \right] \left[\pm \sqrt{1 - \frac{4(N-L)NK}{(1-K) \left[\frac{0,5M + N}{1-K} - L \right]^2}} - 1 \right]. \quad (4.32)$$

и дальше, соответственно, $M_{\text{CO}} = N - M_{\text{CO}_2}$; $M_{\text{H}_2\text{O}} = L - N - M_{\text{CO}_2}$; $M_{\text{H}_2} = 0,5M - (L - N) + M_{\text{CO}_2}$; $M_{\text{N}_2} = 0,5Q$; $M_{\text{r}} = N + 0,5(M + Q)$.

Все величины получаются в этом случае в киломолях на киломоль исходной смеси указанного выше состава. Естественно, формула (4.32), как и (4.30), справедлива лишь в том случае, когда равновесный состав фактически определяется только равновесием реакции водного газа. При $K = 1$ $M_{\text{CO}_2} = \frac{N(L-N)}{N+0,5M}$.

4.4. Методы расчета констант равновесия и свободной энергии Гиббса

4.4.1. Способы нахождения констант равновесия K_p и K_a

Константы равновесия большинства распространенных реакций в зависимости от температуры приводятся в руководствах и справочниках по конкретным предметам. Если константа равновесия данной реакции отсутствует или ее трудно отыскать, можно рассчитать ее через известные константы линейно-зависимых от нее реакций. Пример такого расчета приведен в § 3.8. Приведем еще один: найдем константу $K_1 = p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2}$ реакции: $2\text{Cu} + \text{CO}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + \text{CO}$.

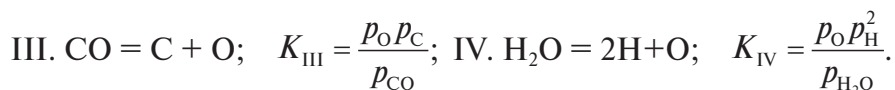
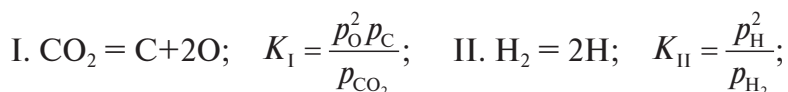
Обычно в справочниках приводят давления диссоциации всех окислов $\text{Cu}_2\text{O} = 2\text{Cu} + 0,5\text{O}_2$; $K_2 = p_{\text{O}_2}^{0,5}$;

$\text{CO}_2 = \text{CO} + 0,5\text{O}_2$; $K_3 = p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}^{0,5} / p_{\text{CO}_2}$.

Записав первую реакцию в виде $2\text{Cu} + 0,5\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}$; $K'_2 = p_{\text{O}_2}^{-0,5}$ и сложив ее со второй, получим написанную выше реакцию, константа равновесия которой равна произведению констант этих реакций: $K_1 = K_3 K'_2 = K_3 / p_{\text{O}_2}^{0,5}$.

Наиболее общим и надежным является расчет через константы равновесия реакций атомизации компонентов, участвующих в интересующей реакции.

В справочнике под редакцией В. П. Глушко [10] приведены только константы равновесия реакций диссоциации веществ на атомы в идеально-газовом состоянии. Используя их, можно рассчитать константу равновесия любой реакции между включенными в справочник веществами. В качестве примера найдем константу равновесия реакции водяного газа, записанную в § 3.8 под номером III. Из справочника находим константы равновесия реакций атомизации:



Попутно напомним, что под p_c в формулах I и III понимается парциальное давление паров углерода в идеально-газовом состоянии.

Нетрудно видеть, что константа равновесия реакции водяного газа (индекс опускаем) согласно § 3.8 может быть записана

$$K = \frac{K_{III} K_{IV}}{K_I K_{II}}.$$

4.4.2. Расчет констант равновесия через свободную энергию Гиббса

Если по каким-то причинам не удастся найти константу равновесия методами, изложенными в предыдущем параграфе, ее можно рассчитать, зная энергии Гиббса компонентов, участвующих в реакции. Именно этот метод является исходным.

Вспомним некоторую полученную ранее информацию. Для компонентов, находящихся в идеально-газовом состоянии, $\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT}$, где $\Delta G^0 = \sum \nu_k \mu_k^0 = \sum \nu_j \mu_j^0 - \sum \nu_i \mu_i^0$ — изменение стандартной части (о чем свидетельствует нулик) свободной энергии Гиббса в результате полного протекания реакции. Это же выражение справедливо и для реальных газов, если через константу равновесия подсчитывать соотношение не парциальных давлений p_k (для смеси реальных газов они не определены), а летучестей \bar{f}_k , т. е. вместо $K_p = \prod p_k^{\nu_k}$ записывать $K_f = \prod \bar{f}_k^{\nu_k}$, причем $K_p \equiv K_f$, т. е. индекс «f» у константы равновесия указывает лишь на то, что в произведения надо подставлять не давления, а летучести. Летучесть конденсированной фазы, равная летучести ее насыщенного пара, обычно очень мала и ею пользоваться неудобно. Поэтому вводят активность конденсированной фазы $\bar{a}_k = \bar{f}_k / f_k^0$, где f_k^0 — ее летучесть в стандартном состоянии. Удобство активности заключается также и в том, что она равна единице для конденсированных компонентов, находящихся в свободном состоянии (не в растворе) при не очень высоком давлении, т. е. она как бы «выпадает» из уравнения. Для идеальных газов $\bar{a}_k = p_k$.

Следовательно, нахождение любой константы равновесия (K_p , K_a) сводится к подсчету изменения стандартных частей энергии Гиббса. Напомним, что для нахождения константы равновесия между газа-

ми (K_p) в справочниках приводится величина стандартной энергии Гиббса в идеально газовом состоянии, а для реакций с участием твердых или жидких компонентов (K_a) стандартная энергия этих компонентов дается при $p = 1$ ат в их агрегатном состоянии.

По определению $\mu = I - Ts$. Чтобы найти μ , нужно определить энтропию s и энтальпию I . Интегрируя равенство $ds_p = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{c_p dT}{T}$, получаем для $p = \text{const}$:

$$s^0(T) = s_0 + \int_0^T \frac{c_p^0}{T} dT + \sum \frac{\delta I_{\text{ф.п}}^0}{T_{\text{ф.п}}}, \quad (4.33)$$

где $\delta I_{\text{ф.п}}$ — изменение энтальпии при фазовых переходах. Дело в том, что для фазовых переходов понятие теплоемкости теряет смысл, т. к. $dT = 0$. В то же время физически ясно, что энтальпия при фазовом переходе меняется на величину $\delta I_{\text{ф.п}}$, например, при испарении она возрастает на величину теплоты парообразования. При этом надо учесть все фазовые переходы (одной кристаллической модификации в другую, плавление, испарение).

Верхний индекс «нуль» показывает, что для твердых и жидких тел теплоемкость c_p , так же как и тепловые эффекты фазовых переходов, берутся при давлении, равном одной атмосфере, а для газов — в идеально-газовом состоянии (в котором теплоемкость не зависит от давления).

Величину энтропии s_0 при температуре, равной абсолютному нулю, определяет закон Нернста — Планка (иногда его называют третьим законом термодинамики).

Запишем уравнение Гиббса — Гельмгольца (3.27) в виде

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta G}{T} - \frac{\Delta H}{T}. \quad (4.34)$$

Анализируя опытные данные, В. Нернст (1906 г.) пришел к выводу, что при $T = 0$ величина $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \neq \infty$, что может быть только при условии

$\Delta G = \Delta H$ и, соответственно, $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = -\frac{\partial \tilde{Q}_p}{\partial T}$. Тогда из уравнения (4.34) вытекает, что при $T \rightarrow 0$ тепловой эффект стремится к посто-

явному значению так, что $\left(\frac{\partial \tilde{Q}_p}{\partial T}\right) = 0$, т. е. при температуре, близкой к абсолютному нулю, тепловой эффект реакции не зависит от температуры. Т. к. $\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p = c_p$ и $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$, это эквивалентно утверждению, что при температуре, близкой к абсолютному нулю, $\Delta c_p = 0$ и $\Delta s = 0$.

Поскольку этот закон — опытный, а реально при $T \rightarrow 0$ все тела являются конденсированными, это утверждение справедливо лишь для конденсированных фаз.

Следовательно, вблизи абсолютного нуля все процессы химического взаимодействия в конденсированных фазах происходят без изменения теплоемкости и энтропии: реакция при $T = \text{const}$ идет одновременно и при $s = \text{const}$, т. е. нулевая изотерма совпадает с адиабатой.

В 1912 г. М. Планк расширил условие $\Delta s = 0$, постулировав, что $\lim s = 0$, т. е. энтропия при абсолютном нуле температуры равняется нулю. Опыт показывает, что это последнее утверждение справедливо лишь для конденсированных систем с упорядоченной кристаллической структурой. Вещества, находящиеся при $T = 0$ в стеклообразном (аморфном), растворенном или метастабильном состоянии, имеют какую-то нулевую энтропию s_0 . Она невелика (не превышает R кДж/(кмоль · К) и чаще всего ее можно оценить. К таким веществам относятся сплавы, все аморфные тела (NO, CO и др.). При низких температурах все процессы протекают с очень малой скоростью, поэтому система не приходит в равновесие. Такая система и имеет величину s_0 .

Все приведенные формулы являются различными формулировками третьего закона термодинамики. Он не вытекает из 1-го и 2-го законов и является менее общим, чем они. Из 1-го закона следует существование внутренней энергии, из 2-го — энтропии. 3-й закон не дает новых функций, но позволяет найти абсолютное значение энтропии, утверждая, что величина s_0 равна нулю или близка к нему.

Важным выводом из этой теоремы является равенство нулю теплоемкости тел при абсолютном нуле температуры.

Действительно: $-d\tilde{Q}_p = dI = c_p dT = T ds$. Поделив на T последнее равенство, получим после интегрирования

$$s = s_0 + \int_0^T \frac{c_p}{T} dT. \quad (4.35)$$

Если при $T \rightarrow 0$ величина $c_p \neq 0$, то получается логарифмически расходящийся интеграл, т. е. $s = -\infty$ при любой температуре. Следовательно, $c_p \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. Это же относится и к c_v . Сказанное справедливо для всех тел, а не только с упорядоченной кристаллической структурой, поскольку для вывода важно лишь, чтобы при $T \rightarrow 0$ величина s_0 была конечной.

Для подсчета энергии Гиббса компонента нужно еще определить его энтальпию. Из уравнения теплоемкости $\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p = c_p$ следует, что при постоянном давлении

$$I_p = I_0 + \int_0^T c_p dT + \Sigma \delta I_{\text{ф.п.}} \quad (4.36)$$

Как и в формуле (4.3), зависимость теплоемкости c_p компонента от температуры находится из экспериментальных данных или соответствующих им теоретических построений. О включении в формулу (4.36) суммы тепловых эффектов фазовых переходов сказано выше.

Величину I_0 (в отличие от s_0) в рамках термодинамики определить принципиально невозможно, но для подсчета изменения энтальпии при протекании реакции, т. е. теплового эффекта реакции, она и не нужна. Важно лишь договориться о выборе точки начала ее отсчета. О нем шла речь в § 4.2.

Для изотермического процесса (реакции) между компонентами, взятыми в стандартных состояниях, можно записать, используя равенство $\mu = I - Ts$:

$$\Delta G_T^0 = \Delta I_T^0 - T \Delta S_T^0. \quad (4.37)$$

Для реакции $\Sigma \nu_k A_k = 0$ величины, входящие в это уравнение, равны соответственно

$$\Delta G_T^0 = \Sigma \mu_k^0 \nu_k; \quad \Delta H_T^0 = \Sigma I_k^0 \nu_k; \quad \Delta S_T^0 = \Sigma s_k^0 \nu_k,$$

причем $\Delta H_T^0 = -\tilde{Q}_p^0$ — есть тепловой эффект данной реакции. Он известен из опытных данных. Величина ΔS_T^0 рассчитывается с использованием уравнения (4.35). Найдя величину ΔG_T^0 , можно подсчитать константу равновесия по приведенным выше формулам: $\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT}$ или

$$\ln K_a = -\frac{\Delta G^0}{RT}.$$

В инженерной практике обычно выполнять расчеты, начиная с формулы (4.33) и далее, нет необходимости для большинства известных соединений, т. к. они уже сделаны и результаты включены в справочники. В качестве примера ниже приведена часть термохимической таблицы (табл. 4.2), взятая из учебного пособия [4], но в принятых здесь обозначениях и единицах измерения.

Таблица 4.2

Теплоемкости, стандартные теплоты, энтропии и энергия Гиббса некоторых простых веществ, соединений и ионов (выдержка из [4])

Вещество	Теплоемкость c_p , кДж/(моль · К)			Рекомен- дуемый темпера- турный интер- вал, К	$(c_p^0)_{298}$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	I_{298}^0 , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	μ_{298}^0 , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	S_{298}^0 , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
	Коэффициенты уравнения $c_p = a + bT - c'/T^2$							
	$\frac{a, \text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\frac{b \cdot 10^3, \text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}^2}$	$\frac{c' \cdot 10^{-5}, \text{Дж} \cdot \text{К}^2}{\text{моль}}$					
С (тв), графит	16,87	4,77	8,54	298–2500	8,54	0	0	5,74
С (тв), алмаз	9,50	12,81	6,45	298–1200	6,12	1,830	2, 83	2,37
Fe (α)	12,73	31,74	2,51	298–1033	25,00	0	0	27,17
H ₂ (г)	27,30	3,26	–0,50	298–3000	28,85	0	0	130,61
CO (г)	28,43	4,10	0,46	298–2500	29,13	–110,603	–137,24	197,68
CO ₂ (г)	44,26	8,79	8,62	298–2500	37,14	–393,795	–394,66	213,83
Fe ₃ O ₄ (тв), магнетит	167,14	78,97	41,91	298–1100	150,90	–1117,929	–1014,89	146,29
Fe _{0,95} O (тв), вюстит	48,82	8,37	2,80	298–1500	48,15	–266,46	–245,32	57,53
H ₂ O (г)	30,56	10,30	0	298–2750	33,60	–241,992	–228,77	188,86
H ₂ O (ж)	52,96	47,65	7,24	273–373	75,35	–286,035	–237,41	70,13
O ₂ (г)	31,46	3,39	3,77	298–3000	29,36	0	0	205,03

Пояснения к табл. 4.2.

Во-первых, она позволяет рассчитать истинную теплоемкость практически всех известных веществ в широком диапазоне температур (не надо путать ее со средней теплоемкостью, приведенной, например в [7]).

Зависимость истинной теплоемкости от температуры аппроксимируется в этой таблице формулой $c_p = a + bT - c' / T^2$. Индекс 298 внизу означает, что величина дана для температуры 298 К, а нулик вверх, что она дана для вещества в стандартном состоянии (т. е. при $p = 1$ атм).

В таблице приведено абсолютное значение энтропии в соответствии с теоремой Нернста. Поскольку величина I_0 термодинамически неопределима, за нуль принимают энтальпию простых веществ в том агрегатном состоянии, в котором они устойчивы при $p = 1$ атм и $T = 298$ К: железо и графит в конденсированной (твердой) фазе (энтальпия алмаза больше нуля на величину теплоты фазового перехода между ним и графитом), $\text{H}_{2,\text{г}}$, $\text{O}_{2,\text{г}}$ и т. д. Для всех остальных соединений приведены теплоты их образования из простых веществ с минусом при $T = 298$ К и $p = 1$ атм.

В соответствии с формулой $\mu = I - Ts$ химический потенциал, т. е. мольная или удельная энергия Гиббса, тоже определяется с точностью до неопределимой величины I_0 . Поэтому некоторые авторы [40] вообще не включают величину μ_{298}^0 в таблицу, поскольку ее легко посчитать по формуле $\mu_{298}^0 = I_{298}^0 - 298,15s_{298}^0$. С другой стороны, в таблицах [4, 41] для энергии Гиббса приняты такие же правила, как и для энтальпии: равенство нулю для простых элементов при $T = 298$ К и $p = 1$ атм и равенство изменению этой энергии при образовании данного соединения из простых элементов при $T = 298$ К и $p = 1$ атм. Энергию Гиббса данного вещества при других температурах можно рассчитывать по формуле $\mu = I - Ts$, используя формулы (4.35) и (4.36) с подстановкой под интегралы соответствующих зависимостей теплоемкости от температуры, приведенные в таблицах.

Для практических расчетов это различие в таблицах не имеет значения, т. к. при исследовании реакции (в частности, нахождения константы ее равновесия) нас интересует изменение энергии Гиббса, т. е. разность ее значений, при вычислении которой ее начальное значение сокращается (как, например, разность температур $(100 - 10)^\circ\text{C}$ равна разности $(373,15 \text{ К} - 283,15 \text{ К})$).

В качестве примера рассчитаем константу равновесия реакции $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ при 298 К. Из табл. 4.3 $\mu_{\text{CO}} = -137,2$ кДж/моль; $\mu_{\text{C}} = 0$; $\mu_{\text{CO}_2} = -394,66$ кДж/моль.

$$\begin{aligned}\Delta G &= \mu_{\text{CO}_2} + \mu_{\text{C}} - 2\mu_{\text{CO}} = -394,66 + 0 + 2 \cdot 137,2 = \\ &= -120,26 \text{ кДж/моль} = -120,26 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.\end{aligned}$$

$$\lg K_a = \frac{\ln K_a}{2,302} = -\frac{\Delta G}{2,302 \cdot RT} = +\frac{120,26 \cdot 10^3}{2,302 \cdot 8,314 \cdot 298} = 21,08; \quad K_a = 10^{21,08} \text{ атм}^{-1}.$$

При $p \cong p_{\text{CO}_2} = 1$ атм $p_{\text{CO}} = \sqrt{10^{-21,08} \cdot p_{\text{CO}_2}} = 3,16 \cdot 10^{-11}$ атм.

Следовательно, по законам термодинамики диоксид углерода практически не может реагировать с углеродом при температуре 25 °С и $p = 1$ атм. Или, наоборот, оксид углерода СО при этих условиях теоретически должен полностью разлагаться на СО₂ и сажу С. Другой вопрос, что при этой температуре скорость реакции ничтожно мала, поэтому на практике СО может очень долго сохраняться не разлагаясь.

Вывод о том, что при $T = 298$ К оксид углерода СО термодинамически неустойчив и должен разлагаться на СО₂ и С, можно сделать и не подсчитывая константу равновесия. Известно, что свободная энергия Гиббса при самопроизвольном протекании любой реакции в термобаростате стремится к минимуму в процессе стремления термодинамической системы к равновесию.

Чем меньше стандартная энергия Гиббса соединения при данной температуре, тем это соединение устойчивее при этой температуре. Энергия Гиббса СО₂ равна $-394,66$ кДж/моль, а СО — всего $-137,2$ кДж/моль, т. е. значительно больше. Но при такой оценке надо обязательно учитывать стехиометрические коэффициенты реакции разложения. В частности, в данном примере надо сравнивать $\mu_{\text{CO}_2}^0$ и $2\mu_{\text{CO}}^0$: поскольку $2\mu_{\text{CO}}^0 > \mu_{\text{CO}_2}^0$, то СО явно должен разлагаться на СО₂ и С (при этом учитывается, что $\mu_{\text{C}}^0 = 0$).

Второй пример такой качественной оценки. Какой оксид железа устойчивее при температуре 298 К: FeO или Fe₃O₄? Из табл. 4.2 $\mu_{\text{FeO}}^0 = -245,32$ кДж/моль, а $\mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 = -1014,89$ кДж/моль. Разложение может идти по реакции $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 3\text{FeO} + 0,5\text{O}_2$. Поскольку $\mu_{\text{O}_2}^0 = 0$, надо сравнивать $3\mu_{\text{FeO}}^0$ ($-735,96$ кДж/моль) и $\mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0$: $3\mu_{\text{FeO}}^0 > \mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0$, поэтому термодинамически устойчивым при этой температуре является оксид Fe₃O₄, что и подтверждается рис. 3.4. Кстати, практически это означает, что FeO не может образоваться при этой температуре, но может существовать (и реально существует) в метастабильном состоянии из-за очень малой скорости его окисления до Fe₃O₄. Формально FeO может окисляться лишь в среде, содержащей кислород, но поскольку давления p_{O_2} диссоциации обоих окислов при $T = 298$ К ничтожно малы, вопрос о наличии кислорода обычно не возникает.

В пособии [4] приведены стандартные значения энергии Гиббса только при $T = 298$ К. Для практических расчетов можно рекомендо-

.....

вать хороший справочник [41], в котором кроме тех сведений, которые имеются в [4], приведены необходимые данные для расчета констант равновесия между очень большим набором органических и неорганических соединений в широком диапазоне температур.

Вопросы к главе 4

1. В каких случаях необходимо определять равновесный состав продуктов сгорания?
2. Что необходимо учитывать при составлении уравнения материального баланса элементов?
3. Сколько должно быть независимых уравнений в системе при расчете равновесного состояния?
4. Что включает в себя значение полной энтальпии?
5. Каким способом можно определить адиабатную температуру?
6. Что происходит с константой равновесия экзотермических реакций при повышении температуры?
7. Выше какой температуры метан полностью разлагается?
8. Какие существуют способы для расчета констант равновесия реакций?
9. Что определяет закон Нернста – Планка?
10. Какие особенности существуют в процессах взаимодействия в конденсированных фазах вблизи абсолютного нуля?
11. Какова зависимость устойчивости соединения и стандартной энергии Гиббса?

Глава 5.

ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

5.1. Равновесие однокомпонентных гетерогенных систем

В соответствии с правилом фаз Гиббса $\varphi = K - \Phi + n$, в однокомпонентной системе ($K = 1$) при двух общих для системы параметрах ($n = 2$: давление и температура) число термодинамических степеней свободы, т. е. параметров, которые можно задавать произвольно, равно нулю, если в равновесии сосуществуют три фазы ($\Phi = 3$), и $\varphi = 1$ в двухфазной системе ($\Phi = 2$). Первый случай соответствует тройной точке, когда в равновесии находятся, например, жидкая вода, ее лед и пар. Для H_2O температура в тройной точке равна $0,01^\circ\text{C}$, а давление 611 Па . Во втором случае, когда равновесная система состоит, например, из воды и ее пара, произвольно можно задавать лишь один параметр, например температуру системы. Это определит давление в ней. Найдем зависимость $p(T)$ для этого случая.

Выше было показано, что при равновесии двух фаз и отсутствии немеханических сил химические потенциалы компонентов в обеих фазах одинаковы: $\mu'(T, p) = \mu''(T, p)$ (одним и двумя штрихами обозначаются разные фазы, например, вода и насыщенный пар). Дифференцируя это равенство, получим $d\mu'(T, p) = d\mu''(T, p)$ или

$$\left(\frac{d\mu'}{dT}\right)_p dT + \left(\frac{d\mu'}{dp}\right)_T dp = \left(\frac{d\mu''}{dT}\right)_p dT + \left(\frac{d\mu''}{dp}\right)_T dp, \quad (5.1)$$

откуда, поделив левую и правую части на dT :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{d\mu''}{dT}\right)_p - \left(\frac{d\mu'}{dT}\right)_p}{\left(\frac{d\mu'}{dp}\right)_T - \left(\frac{d\mu''}{dp}\right)_T}. \quad (5.2)$$

Вспомним выражения, полученные ранее в § 1.5. Из равенства $d\mu = -s dT + v dp$ следует, что $\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_p = -s$ и $\left(\frac{d\mu}{dp}\right)_T = v$. Заменяя в формуле (5.2) частные производные, запишем

$$\frac{dp}{dT} = \frac{-s'' + s'}{v' - v''} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'}. \quad (5.3)$$

Уравнение (5.3) представляет собой дифференциальное уравнение кривой равновесия, которое называют уравнением Клапейрона – Клаузиуса. В соответствии с определением энтропии $\Delta s = s'' - s' = \Delta I_{\text{ф.п}} / T$, где $\Delta I_{\text{ф.п}} = I'' - I'$. По смыслу вывода $\Delta I_{\text{ф.п}}$ есть теплота, которую нужно подвести к одному молю (или килограмму) вещества при $T = \text{const}$ (а следовательно, и $p = \text{const}$), чтобы превратить его из состояния, занимавшего объем v' , в состояние с объемом v'' . Следовательно, уравнение (5.3) запишется в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta I_{\text{ф.п}}}{(v'' - v')T}. \quad (5.4)$$

Это выражение было найдено Клапейроном (1834 г.) и более строго обосновано Клаузиусом (1850 г.) и Томсоном (1850 г.). Оно применимо для любых фазовых переходов первого рода (газ – жидкость – твердое – разные модификации твердого). При фазовых переходах первого рода химические потенциалы вещества в обеих фазах одинаковы, а их первые производные по температуре $\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_p = -s$ и давлению $\left(\frac{d\mu}{dp}\right)_T = v$ меняются скачкообразно.

Существуют еще фазовые переходы второго рода, при которых не только химические потенциалы, но и их первые производные одинаковы в обеих фазах, но скачком меняются вторые производные, в частности $\left(\frac{d^2\mu}{dT^2}\right)_p$. Т. к. $\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_p = -s$, а при $p = \text{const}$ $ds = \frac{\delta q}{T} = \frac{c_p dT}{T}$, следовательно, $\left(\frac{d^2\mu}{dT^2}\right)_p = -\frac{c_p}{T}$, т. е. при фазовом переходе второго рода скачком меняется теплоемкость. Примерами являются превращение ферромагнитных веществ (например, железа) в парамагнитное состояние и переход металла в сверхпроводящее состояние.

Далее будут рассмотрены только фазовые переходы первого рода. Тепловой эффект фазовых переходов зависит от температуры, но в небольшом диапазоне температур можно принять $\Delta I_{\text{ф.п}} = \text{const}$. Если к тому же $v'' \gg v'$ (что обычно имеет место при испарении и сублимации конденсированных фаз), а насыщенный пар считать идеальным газом (что допустимо при низком его давлении, а следовательно, и низкой температуре фазового перехода), $v'' = RT/p$, то уравнение (5.4) превращается в

$$\frac{dp}{dT} \cong \frac{\Delta I_{\text{ф.п}} p}{RT^2} \text{ или } \frac{dp}{p} \cong \frac{dT}{T^2} \frac{\Delta I_{\text{ф.п}}}{R}. \quad (5.5)$$

После того как проинтегрируем левую и правую части, получим:

$$p \cong j \exp \left[-\frac{\Delta I_{\text{ф.п}}}{RT} \right], \quad (5.6)$$

где j — постоянная интегрирования.

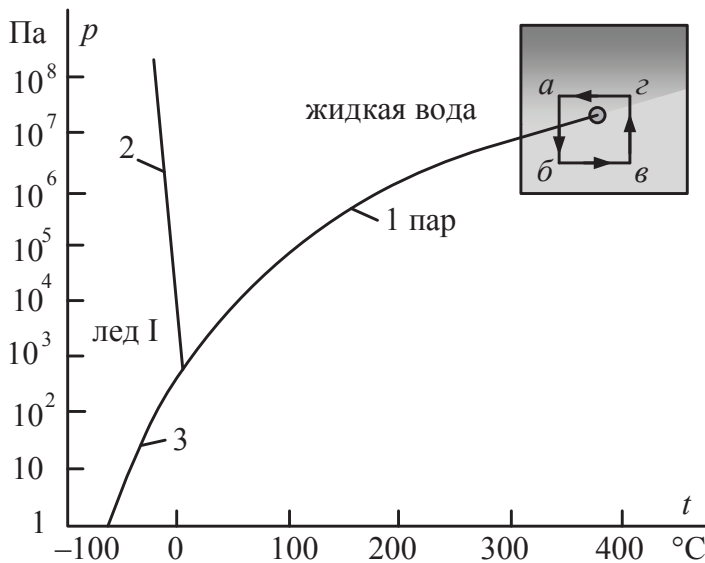
Для водяного пара, например, при $t \leq 60^\circ \text{C}$ уравнение:

$$p_s \cong 1,5 \cdot 10^{11} \exp \left(-\frac{5272}{t + 273} \right), \text{ Па}$$

дает не более 1 % ошибки по сравнению с табличными значениями давления p_s насыщенного пара.

В широком диапазоне температур теплоту парообразования нельзя считать постоянной, поэтому зависимость $p(t)$ получается более сложной. На рис. 5.1 она представлена для водяного пара (кривая 1) [11]. Линия 1 начинается в тройной точке. Как указывалось выше, это единственная точка, где в равновесии сосуществуют три фазы: пар, вода и лед (для справки: у льда H_2O найдено 6 кристаллических разновидностей; у одной из них при давлении 21700 атмосфер температура плавления равна 192°C , а плотность $1,5 \text{ г/см}^3$). При более низкой температуре жидкая вода не может существовать в равновесном состоянии ни при каком давлении.

Обратим внимание, что величины давления на рис. 5.1 отложены в логарифмическом масштабе, поэтому кривая 1 имеет несколько необычный вид («не экспоненциальный»). Заканчивается она в критической точке K . Чтобы понять, что это такое, вспомним уравнение Ван-дер-Ваальса (2.14).

Рис. 5.1. Фазовая диаграмма H_2O в p - t координатах

На рис. 5.2 по этому уравнению построены изотермы. Зависимость $p(v)$ при $T = \text{const}$ является уравнением третьего порядка, т. е. имеет три корня. Из рис. 5.2 видно, что не очень высоким температурам соответствуют 3 действительных значения v , удовлетворяющих этому уравнению (например точки e , c и a). По мере увеличения температуры, для которой построена изотерма, экстремумы на изотермах сближаются и, наконец, при определенной температуре $T_{\text{кр}}$ они сливаются, превращаясь в точку перегиба на соответствующей критической изотерме. При более высоких температурах уравнение Ван-дер-Ваальса дает лишь один действительный корень, два других оказываются мнимыми.

В § 2.2.2 указано, что в связи с наличием фазовых переходов вода — пар участок кривой Ван-дер-Ваальса $abcde$ на практике не реализуется. Вместо этого жидкость кипит, превращаясь в пар по прямой ea . Поскольку площадь под кривой процесса в p - v диаграмме эквивалентна работе против внешнего давления p , точки a и e выбираются таким образом, чтобы площади abc и cde равнялись бы друг другу.

Соединив точки e на разных изотермах, получим кривую (нанесенную пунктиром), характеризующую кипящую жидкость («нижняя пограничная кривая»). Кривая, построенная по точкам a , характеризует сухой насыщенный пар («верхняя пограничная кривая»). В критической точке K обе пограничные кривые сливаются. По изотерме, лежа-

шей выше критической $T_{кр}$, свойства вещества меняются непрерывно: при очень высоком давлении это — жидкость, по мере снижения давления (при $t = \text{const}$) удельный объем увеличивается, и при достаточно низком давлении это — пар. Скачкообразного перехода жидкости в пар нет. Некоторые специалисты условно называют паром среду, температура которой превышает критическую, и водой — среду с более низкой температурой.

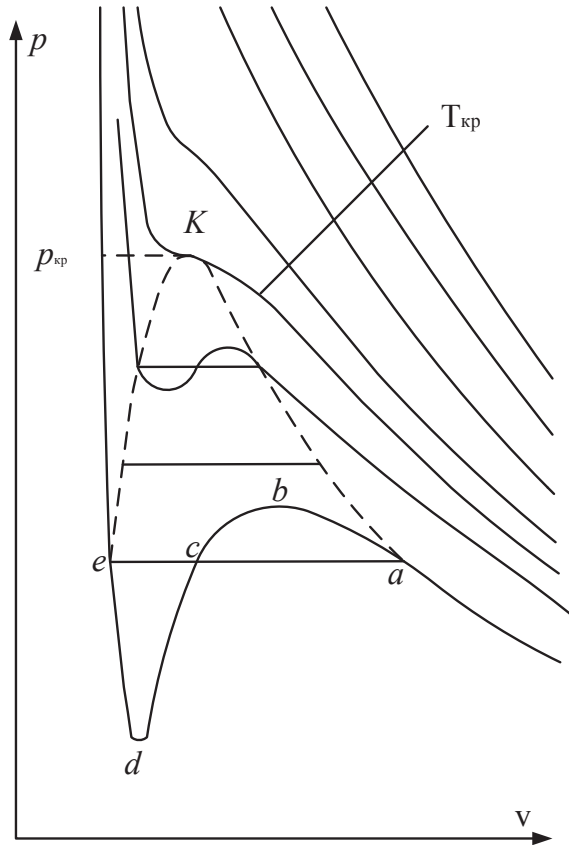


Рис. 5.2. Изотермы Ван-дер-Ваальса в $p(v)$ -координатах

Точно также дело обстоит и при нагревании при постоянном давлении, превышающем критическое $p_{кр}$ (движемся по изобаре $p > p_{кр}$ на рис. 5.2). При низкой температуре удельный объем мал: это — жидкость. При очень высокой температуре удельный объем большой: это — пар. Резкого перехода между ними нет. Некоторые авторы условно считают границей между ними критический удельный объем $v_{кр}$.

На рис. 5.1 в квадрате около критической точки условно показано изменение плотности среды. При переходе через фазовую кривую по линии ab (кипение воды) плотность уменьшается скачком, далее по линии bc она уменьшается монотонно из-за увеличения температуры. В процессе cd плотность пара увеличивается из-за увеличения давления, в процессе da она продолжает монотонно увеличиваться до состояния воды в точке a .

Плотность воды при $t = 0^\circ\text{C}$ равна $0,99987\text{ г/см}^3$ ($v'' = 1000,13\text{ см}^3/\text{кг}$), а льда — $0,9168\text{ г/см}^3$ ($v' = 1090,75\text{ см}^3/\text{кг}$). Разность ($v'' - v'$) в знаменателе формулы (5.4) получается отрицательной, в отличие от разности удельных объемов пара и воды. Поэтому производная dp/dT в формуле (5.4) получается отрицательной и очень большой, т. е. линия 2 фазового перехода вода — лед идет на рис. 5.1 почти вертикально: с увеличением давления до 10^8 паскалей температура плавления льда I уменьшается примерно на 20°C [11].

Теплота сублимации (перехода льда в пар при температуре меньше, чем в тройной точке) ненамного превышает теплоту фазового перехода воды в пар (2834 и 2500 кДж/кг, соответственно, при $t = 0^\circ\text{C}$), поэтому кривая 3 равновесия лед — пар является почти продолжением кривой 1. На рис. 5.1 она построена по уравнению (5.6) при $j = 3,507 \cdot 10^{12}\text{ Па}$.

5.2. Влияние давления, под которым находится конденсированная фаза, на давление ее насыщенного пара

Пусть в сосуде с водой свободное пространство заполнено азотом. Не будем пока учитывать растворимость азота в воде. В общем случае вода находится под давлением p . Будет ли в этой ситуации меняться давление насыщения $p_{\text{нас}}$? В данной ситуации две фазы ($\Phi = 2$: вода и раствор пара в газе над ней) образованы двумя компонентами ($K = 2$: вода, газ). Следовательно, по правилу фаз Гиббса $\phi = n + K - \Phi$ при двух общих для системы термодинамических параметрах ($n = 2$: температура, давление) число термодинамических степеней свободы системы $\phi = 2$. Это значит, что давление насыщенного пара в этих условиях формально зависит от двух параметров, например, p и T : $p_{\text{нас}} = f(T, p)$.

В § 1.6.2 было получено выражение для изменения летучести f_k -го компонента в конденсированной фазе $\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{v_k}{RT}$. Считая конденсированную фазу (в данном случае — воду) несжимаемой ($v_k = \text{const}$), разделив переменные $\ln f$ и p в этом выражении и проинтегрировав левую часть от f_s до $f_{\text{нас}}$, а правую — от p_s до p , получим

$$\ln \frac{f_{\text{нас}}}{f_s} \cong \frac{v_k (p - p_s)}{RT}. \quad (5.7)$$

Здесь летучесть f_s соответствует ситуации, когда конденсированная фаза находится под давлением p_s только своего насыщенного пара (т. е. инертного газа над ее поверхностью нет), а $f_{\text{нас}}$ — летучесть конденсированной фазы и равная ей летучесть пара, который находится в смеси с инертным газом под давлением p . Если пар можно считать идеальным газом, то его давление равно его летучести: $f_{\text{нас}} = p_{\text{нас}}$ и $f_s = p_s$. Тогда уравнение (5.7) примет вид

$$\ln \frac{p_{\text{нас}}}{p_s} \cong \frac{v_k (p - p_s)}{RT}. \quad (5.8)$$

Результаты расчетов для воды приведены в табл. 5.1.

Из таблицы видно, что до $p = 10$ МПа давление насыщенного пара слабо зависит от общего давления в системе. Очень большое давление как бы «выдавливает» из воды дополнительное количество пара, но это существенно сказывается лишь при $p = 100$ МПа (примерно 1000 атмосфер).

Таблица 5.1

Зависимость давления $p_{\text{нас}}$ насыщенного водяного пара от давления p , под которым находится вода

p , МПа	$p_{\text{нас}}$, кПа, при температуре:	
	25 °C	50 °C
$p = p_s$	3,17	12,3
0,1	3,17	12,3
10,0	3,41	13,2
100,0	7,26	24,3

В отопительных котельных с открытым водоразбором устанавливают сообщающиеся с атмосферой баки-аккумуляторы, частично заполненные водой с температурой, превышающей 60 °C. При $t = 60$ °C

$p_s \cong 20$ кПа. При атмосферном давлении, равном 100 кПа, давление насыщенного пара $p_{\text{нас}}$ будет таким же, т. е. над уровнем воды находится смесь, состоящая из 20 % водяного пара и 80 % воздуха. Содержащийся в воздухе кислород растворяется в воде, делая ее коррозионно-активной, в том числе и по отношению к стенам бака. Предотвращение аэрации воды в этих баках является серьезной проблемой.

Формулу (5.8) можно рассматривать и с позиций растворения конденсированной фазы в газе (который, собственно, и создает давление p). Если растворенный пар является идеальным газом, то $p_{\text{нас}} = \rho_{\text{нас}} R_i T$, где $\rho_{\text{нас}}$ — масса растворенного вещества в единице объема. Подставив $\rho_{\text{нас}}$ в формулу (5.8) получим после потенцирования

$$\rho_{\text{нас}} = \rho_s \exp \left[\frac{v_k (p - p_s)}{R_i T} \right] \cong \rho_s \left[1 + \frac{v_k (p - p_s)}{R_i T} + \dots \right]. \quad (5.9)$$

Второе равенство получено путем разложения экспоненты в ряд Тейлора ($\exp x = 1 + x + \dots$) и удержания первых двух членов ряда вследствие малости показателя экспоненты. Напомним, что v_k есть удельный объем растворяющегося в газе вещества, находящегося в конденсированной фазе.

Из формулы (5.9) следует, что во-первых, растворимость конденсированных веществ в газе (водяного пара в воздухе, нафталина в воздухе, растворенных в котловой воде солей в насыщенном паре в барабане котла высокого давления, и т. д.) слабо зависит от давления газа, заметно увеличиваясь лишь при очень высоких давлениях (см. табл. 5.1). И, во-вторых, в формуле (5.9) отсутствуют характеристики газа, т. е. растворимость данного вещества в любом газе должна быть одинаковой. На самом деле это не так. Например, при $t = 50$ °С содержание водяного пара в равновесном с ним газе составляет (в мг на литр объема)

$p = 0,0123$ МПа = p_s		50,0 МПа	100 МПа
N ₂	83	155	175
H ₂	83	105	120
По формуле (5.9)	83	115	165

Основная причина расхождения результатов расчета с опытом заключается в том, что при таких высоких давлениях заметно сказывается силовое взаимодействие между молекулами газа-растворителя и растворенного пара, т. е. раствор пара в газе нельзя считать идеаль-

ным раствором, а растворенный пар — идеальным газом. Соответственно, нельзя заменять летучесть пара его парциальным давлением. Например, в углекислом газе уже при $p = 8$ МПа растворяется 370 мг H_2O на литр объема при тех же 50°C . Оказывает влияние и сжимаемость конденсированной фазы при столь больших давлениях, но учет данного параметра должен уменьшать растворимость. И наконец, все газы растворимы в воде, причем их растворимость возрастает с увеличением давления. Следовательно, при таких давлениях надо рассматривать термодинамическое равновесие двух растворов, используя летучести насыщенного пара, а не давления, и вместо удельного объема конденсированной фазы v_k применять ее парциальные объемы \bar{v}_k .

При большом количестве растворенного в воде газа ее парциальный объем $\bar{v}_{\text{воды}}$ может сильно отличаться от удельного $v_{\text{воды}}$.

5.3. Взаимная растворимость компонентов, взятых в одинаковых агрегатных состояниях

Вопрос о том, будут или не будут растворяться данные вещества друг в друге, зависит от изменения при этом энергии Гиббса системы G . Неравновесная система, находящаяся в термобаростате, стремится к равновесию так, что $dG < 0$. В § 2.2.2 было показано, что бинарная система устойчива по отношению к расслоению, если $\left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial m_i}\right)_{p,T} > 0$.

Здесь $\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i \gamma_i a_i$ — химический потенциал i -го компонента, μ_i^0 — стандартное значение изобарно-изотермического потенциала, γ_i — коэффициент активности данного компонента, a_i — активность его в свободном состоянии, равная (при не очень большом давлении) единице для твердых и жидких компонентов.

Рассмотрим поведение растворенного вещества с химическим потенциалом $\bar{\mu}_i$. Поскольку μ_i^0 не зависит от m_i , то

$$\left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial m_i}\right)_{p,T} = RT \frac{1}{m_i \gamma_i} \left(\frac{\partial (m_i \gamma_i)}{\partial m_i}\right)_{p,T} = RT \left[\frac{1}{m_i} + \frac{1}{\gamma_i} \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial m_i}\right)_{p,T} \right]. \quad (5.10)$$

Когда $m_i \rightarrow 0$, то $\left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial m_i}\right)_{p,T} \rightarrow +\infty > 0$, т. е. расслоения не будет при любом конечном значении производной $\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial m_i}\right)_{p,T}$, даже если она отрицательна.

Проще говоря, абсолютно нерастворимых веществ не существует. Например, бензол и вода считаются нерастворимыми друг в друге, но после их контакта вода пахнет бензолом, значит, он в ней есть. Далее все определяется зависимостью коэффициента активности γ_i компонента от его мольной доли m_i .

В § 1.7 указывалось, что у идеальных растворов $\gamma_i = 1$, т. е. $\frac{\partial \gamma_i}{\partial m_i} = 0$ и $\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial m_i} > 0$. Повторимся: компоненты, образующие идеальные растворы, неограниченно смесимы.

Если $\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial m_i}\right)_{p,T} > 1$, то с уменьшением концентрации растворенного компонента его коэффициент активности уменьшается, становясь меньше единицы (поскольку в свободном состоянии у него $\gamma_i = 1$). Такой компонент дает отрицательное отклонение от идеального раствора. Из формулы (5.10) видно, что компоненты, дающие отрицательное отклонение, не расслаиваются, т. е. тоже неограниченно смесимы.

Наконец, для компонентов с положительным отклонением ($\gamma_i > 1$) производная $\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial m_i}\right)_{p,T} < 0$, но имеет конечное значение. Выше говорилось, что при $m_i \rightarrow 0$ даже в этом случае $\left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial m_i}\right)_{p,T} > 1$ и поэтому растворимость (пусть — ничтожная) будет иметь место. Но при увеличении m_i , когда $\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial m_i}\right)_{p,T} < 1$, может случиться так, что производная $\left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial m_i}\right)_{p,T}$ станет отрицательной. Раствор с большей концентрацией станет неустойчивым и будет расслаиваться на два.

Аналогичные рассуждения можно провести и для второго компонента. При этом надо иметь в виду, что концентрации в двух со-

существующих растворах связаны соотношениями: $\bar{\mu}'_1 = \bar{\mu}''_1$; $\bar{f}'_1 = \bar{f}''_1$; $m'_1 \gamma'_1 f'_1 = m''_1 \gamma''_1 f''_1$ (т. к. летучесть f_1 первого компонента в свободном виде для обоих растворов одинакова); наконец, поскольку в каждой фазе $m_2 = 1 - m_1$, то $(1 - m'_1) \gamma'_2 = (1 - m''_1) \gamma''_2$.

Итак, компоненты, образующие растворы с положительным отклонением ($\gamma > 1$), при определенных условиях способны расслаиваться.

Физически это ясно. Когда $\gamma_i < 1$, это значит, что молекулы растворителя сильнее притягивают молекулы растворенного вещества, чем друг друга. Ясно, что тут смешимость неограниченная. Если же $\gamma > 1$, это значит, что молекулы растворителя взаимодействуют друг с другом охотнее, чем с молекулами растворяемого вещества: последних они как бы отторгают. При определенной концентрации молекулы растворяемого вещества уже не могут разместиться между молекулами растворителя — происходит расслоение. О поведении раствора судят по диаграмме растворимости. На рис. 5.3 приведена диаграмма для системы никотин-вода.

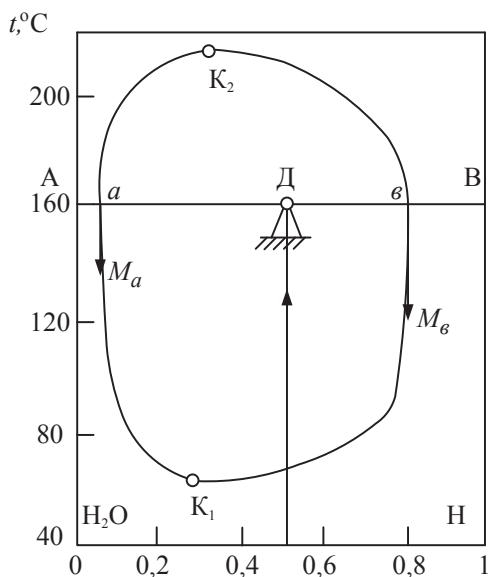


Рис. 5.3. Диаграмма растворимости никотина в воде

При температуре ниже первой критической точки K_1 ($60,8^\circ\text{C}$) эти две жидкости взаимно растворимы в любых пропорциях, как и при температуре выше второй критической точки K_2 (208°C , естественно при соответствующем давлении в системе, чтобы жидкости не закипе-

ли). А при промежуточных температурах смесь никотина с водой расслаивается на два раствора: никотина в воде и воды в никотине с разными концентрациями компонентов в обоих.

Объяснение диаграммы. При температуре, скажем 160 °С, добавляем никотин в воду. До точки a он в ней растворяется, а при большей его концентрации он образует свой раствор воды в никотине с концентрацией, в пределе соответствующей точке $в$. Чтобы было понятнее, рассмотрим что будет при добавлении воды в чистый никотин (пойдем в диаграмме от точки B к точке A). Небольшие порции воды будут растворяться в никотине, пока его концентрация не снизится до точки $в$. При дальнейшем добавлении воды произойдет расслоение на 2 раствора. Таким образом при доле никотина в диапазоне от a до $в$, например, при его концентрации, соответствующей точке D , в системе сосуществуют два раствора: никотина в воде с его концентрацией, соответствующей точке a , и воды в никотине с концентрацией никотина, соответствующей точке $в$. Соотношение между количествами M_a и $M_в$ этих растворов определяется по “правилу рычага”

$$\frac{M_в}{M_a} = \frac{aD}{вD}. \quad (5.11)$$

Оно выводится путем следующих выкладок. Суммарная доля никотина в системе изображается в диаграмме отрезком AD (его концентрацией по шкале, см. указатель со стрелкой на рис. 5.3). $AD = M_a \cdot aA + M_в \cdot вA$. Доля воды в системе изображается отрезком $DB = M_a \cdot aB + M_в \cdot вB$. Получили 2 уравнения с двумя неизвестными M_a и $M_в$, матрица которых имеет вид:

$$\begin{array}{cc} aA & вA & AD \\ aB & вB & DB \end{array}$$

Соответственно, решения уравнений будут выглядеть так:

$$M_a = \frac{вA \cdot DB - AD \cdot вB}{вA \cdot aB - aA \cdot вB}; M_в = \frac{AD \cdot aB - aA \cdot DB}{вA \cdot aB - aA \cdot вB}. \quad (5.12)$$

Преобразуем числитель выражения для M_a :

$$\begin{aligned} вA \cdot DB - AD \cdot вB &= (aA + aD + вD)(вD + вB) - (aA + aD)вB = \\ &= (aA + aD + вD)вD - (aA + aD - aA - aD - вD)вB = \\ &= (aA + aD + вD + вB)вD = вD, \text{ поскольку сумма в скобках равна} \\ &\text{единице.} \end{aligned}$$

Числитель выражения для M_e :

$A\mathcal{D} \cdot aB - aA \cdot \mathcal{D}B = (aA + a\mathcal{D})(a\mathcal{D} + e\mathcal{D} + eB)aA(e\mathcal{D} + eB) =$
 $= aA \cdot a\mathcal{D} + a\mathcal{D}(a\mathcal{D} + e\mathcal{D} + eB) = a\mathcal{D}(aA + a\mathcal{D} + e\mathcal{D} + eB) = a\mathcal{D}$, т. к. сумма в скобке равна единице. Поскольку знаменатель в обеих формулах (5.12) одинаков, почленное деление второго выражения на первое дает выражение (5.11). Сформулируем правило рычага, которое справедливо для всех диаграмм, рассмотренных далее. Если в фазовые точки поместить количества соответствующих фаз, то они будут уравновешивать друг друга относительно точки, дающей состав взятой смеси.

В общем случае растворение сопровождается тепловым эффектом. Если к раствору данной концентрации прибавить бесконечно малое количество растворяемого вещества и пересчитать тепловой эффект на единицу его количества, то полученную величину называют дифференциальной теплотой растворения. Пусть к раствору, состоящему из M_1 молей растворителя и M_2 молей растворенного вещества, добавили dM_2 последнего при $p, T = \text{const}$. Энтальпия раствора изменится на величину

$$\Delta H = \left[H + \left(\frac{\partial H}{\partial M_2} \right)_{p, T, M_1} dM_2 \right] - [H + I_2 dM_2] = -\delta \tilde{Q}. \quad (5.13)$$

Выражение в первой скобке дает энтальпию образовавшегося раствора, а во второй — сумму энтальпий раствора и растворяемого вещества до его растворения. Их разница равна тепловому эффекту растворения. Отнеся его к одному молю (т. е. поделив на dM_2), запишем в общем виде

$$-\frac{\delta \tilde{Q}}{dM_i} = \bar{I}_i - I_i. \quad (5.14)$$

Это и есть дифференциальная теплота растворения, где \bar{I}_i — парциальная энтальпия растворяемого компонента. Обычно ее выражают в Дж/моль или кДж/кмоль.

Если к чистому растворителю в термобаростате добавляют конечное количество вещества, чтобы получить раствор заданной концентрации, то выделяющаяся теплота называется интегральной теплотой растворения

$$-\frac{\tilde{Q}}{M_i} = \frac{1}{M_i} \int (\bar{I}_i - I_i) dM_i.$$

В общем случае $\delta \tilde{Q} / dM_i$ и \tilde{Q}_i / M_i могут различаться не только по величине, но и по знаку.

У идеального раствора $\tilde{I}_i = I_i$, т. е. $\Delta H = 0$, если растворяемые компоненты находятся в одном агрегатном состоянии.

Тепловой эффект образования идеального раствора из компонентов, находящихся в том же, что и раствор, агрегатном состоянии, равен нулю, поскольку в идеальном растворе взаимодействие между молекулами разных компонентов такое же, как и между молекулами одного компонента, и парциальные энтальпии компонентов в растворе равны соответствующим удельным (мольным) энтальпиям в свободном состоянии.

Картина меняется, если компонент растворяется в веществе, находящемся в другом агрегатном состоянии, например, если газ растворяется в жидкости. Мысленно можно сначала охладить газ до температуры t_s его насыщения при данном давлении, сконденсировать его, а затем нагреть полученную метастабильную жидкость до прежней температуры и растворить ее в жидком растворителе. Если при этом образуется идеальный раствор, то теплота растворения будет равна теплоте конденсации газа при температуре раствора T .

Тепловой эффект образования идеального раствора с переходом растворимого компонента из одного агрегатного состояния в другое равен теплоте фазового перехода этого компонента при той же температуре и том же общем давлении, при котором находится раствор (в скобках заметим, что в примере с газом и жидкостью теплота конденсации при температуре T будет равна теплоте конденсации при температуре t_s плюс теплоте, выделившейся при охлаждении пара, минус теплота, затраченная на нагрев жидкости от t_s до T и плюс работа $p\Delta v$, связанная с уменьшением объема при охлаждении газа).

5.4. Равновесие в бинарных системах, когда компоненты полностью растворимы в одной фазе и нерастворимы в другой

Примером такой системы могут быть две нерастворимые друг в друге жидкости, пары которых, расположенные над ними, полностью растворимы друг в друге. По правилу фаз $\varphi = K - \Phi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$, т. е.

состояние системы определяется заданием одного интенсивного параметра, например, давления, температуры или концентрации любого компонента в паровой фазе. Состояние системы определяется тремя уравнениями:

$$\left. \begin{aligned} m_1'' + m_2'' &= 1 \\ \bar{f}_1''(m_1'', T, p) &= f_1'(p, T) \\ \bar{f}_2''(m_2'', T, p) &= f_2'(p, T) \end{aligned} \right\} \quad (5.15)$$

Три уравнения содержат четыре неизвестных: концентрации компонентов в “более легкой” фазе m_1'' и m_2'' (обозначаем эту фазу двумя штрихами), давление p и температуру T системы. По ним можно определить летучести f_1' и f_2' компонентов в “более тяжелой” фазе (обозначаем ее одним штрихом) и летучести этих же компонентов \bar{f}_1'' и \bar{f}_2'' , находящихся в растворе в более легкой фазе. Один (любой) из неизвестных параметров может быть задан произвольно.

Эти же уравнения применимы и для системы, состоящей из двух нерастворимых друг в друге твердых компонентов, находящихся в контакте с жидким раствором этих компонентов.

Напомним, что летучесть компонента в растворе $\bar{f}_i'' = f_i'' m_i'' \gamma_i''$, где γ_i'' — коэффициент активности данного компонента в растворе.

5.4.1. Зависимость состава пара от давления в идеально-газовом приближении

Пусть легкая фаза — пар, а тяжелые фазы — жидкости либо твердые тела. Будем считать оба пара идеальными газами, тогда их раствор друг в друге — тоже идеальный, $\gamma_i = 1$. Индексы ' и '' у мольных долей опускаем, т. к. в тяжелой фазе компоненты нерастворимы. Поскольку летучесть идеального газа равна его давлению, а летучесть твердого или жидкого компонента равна давлению его насыщенного пара: $\bar{f}_1'' = f_1'' m_1 = p m_1$; $\bar{f}_2'' = p m_2$; $f_1' = f_{\text{нас},1} = p_{\text{нас},1} = p_{s,1}$; $f_2' = p_{s,2}$. Рассмотрим систему при относительно невысоком давлении p , которое еще не влияет на давление насыщенных паров, т. е. $p_{s,1} = f(T)$ и $p_{s,2} = f(T)$. Тогда

получим: $p_{s,1} = p \cdot m_1$; $p_{s,2} = p(1 - m_1)$. Поскольку инертного газа в системе нет, давление в ней равно сумме давлений насыщенных паров: $p = p_{s,1} + p_{s,2}$. Отсюда

$$m_1 = \frac{p_{s,1}}{p_{s,1} + p_{s,2}}; \quad m_2 = \frac{p_{s,2}}{p_{s,1} + p_{s,2}}. \quad (5.16)$$

Поскольку давления насыщенных паров зависят только от температуры, из уравнений (5.16) следует, что состав пара над двумя нерастворимыми друг в друге жидкостями (или твердыми телами) зависит только от температуры и не зависит от количеств этих жидкостей.

По сути дела, имеется (при отсутствии инертного газа) две жидкости, находящиеся в равновесии со своими насыщенными парами. Например, для смеси вода-бензол при $t = 100^\circ\text{C}$ $p_{s,1} = 760$ мм рт. ст., $p_{s,2} = 1350$ мм рт. ст. Давление, которое образуется над этой смесью, $p = 1350 + 760 = 2110$ мм рт. ст., причем пар над ней состоит из $m_2 = 1350/2110 = 0,64$ (бензол) и $m_1 = 0,36$ (водяной пар). Если к этой смеси подводить теплоту, то обе жидкости будут кипеть, причем соотношение между количествами выкипающих жидкостей будет равно m_1/m_2 . Если исходная смесь жидкостей была составлена в такой же пропорции, то обе жидкости выкипят одновременно (при этом для поддержания постоянного давления образующиеся пары нужно, естественно, отводить). Такое соотношение жидкостей называется эвтектическим. Строго говоря, этот термин применяется при плавлении, когда твердые компоненты контактируют с их жидким расплавом. Здесь этот термин используется по аналогии.

Что будет, если в жидкой смеси воды больше, чем в эвтектической? При подводе теплоты при постоянном давлении (следовательно, и постоянной температуре, т. к. система одновариантная) будет получаться пар эвтектического состава (0,64:0,36) до тех пор, пока не выкипит весь бензол. В конденсированном состоянии останется только вода. Т. к. число фаз стало равным двум вместо трех, появилась еще одна термодинамическая степень свободы, т. е. нужно произвольно задать еще один параметр кроме заданной уже температуры. Можно задать общее давление, которое складывается из давлений насыщенного водяного пара и перегретого пара бензола: $p = p_{s,1} + p_2$. Зависимость состава пара от давления в системе видна из рис. 5.4.

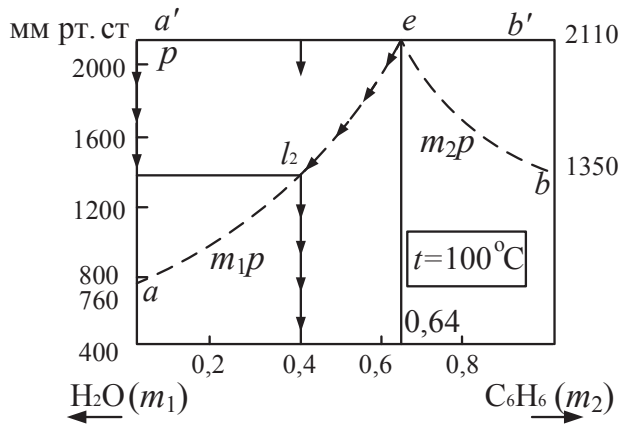


Рис. 5.4. Диаграмма состояний системы $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_6$ (растворимость жидкостей в паре) при $t = 100^\circ\text{C}$

Задавая давление p , получим для доэвтектонидных смесей

$$m_1 = \frac{p_{s,1}}{p}; \quad m_2 = \frac{p - p_{s,1}}{p}.$$

Для заэвтектонидных смесей (при $m_{\text{C}_6\text{H}_6} > 0,64$), соответственно

$$m_1 = \frac{p - p_{s,2}}{p}; \quad m_2 = \frac{p_{s,2}}{p}.$$

Т. к. $p_{s,2}$ не зависит от давления (оно зависит только от температуры), уравнение $pm_2 = p_{s,2} = \text{const}$ является гиперболой в координатах $p = f(m_2)$ (пунктирная кривая в правом верхнем углу на рис. 5.4). Аналогично уравнение $pm_1 = p_{s,1} = \text{const}$ является гиперболой в координатах $p = f(m_1)$.

Рассмотрим диаграмму подробнее. При температуре 100°C и наличии обеих жидкостей давление в системе равно 2110 мм рт. ст. Более высокое давление в трехфазной двухкомпонентной системе можно создать, только увеличив температуру, что увеличит $p_{s,1}$ и $p_{s,2}$.

Если исходные количества жидкостей взяты в соотношении, равном эвтектическому (точка e), то при подводе теплоты они выкипят одновременно, превратившись в смесь паров эвтектического состава. До момента выкипания давление в системе останется постоянным (2110 мм рт. ст.). При меньшем количестве жидкого бензола (концентрация l_2) он выкипит раньше, чем вода. После его выкипания над

оставшейся водой будет находиться смесь ее насыщенного пара с перегретым паром бензола. По мере дальнейшего выкипания воды концентрация водяного пара в смеси будет возрастать, а давление будет уменьшаться. Изменение концентраций по мере уменьшения давления характеризуется левой пунктирной кривой со стрелками (стрелки на оси ординат говорят о наличии воды в системе). Наконец, при давлении, соответствующем точке l_2 , вся вода выкипит, концентрация паров H_2O и C_6H_6 будет соответствовать количествам исходных жидкостей, и при дальнейшем снижении давления в системе будет только смесь двух перегретых паров.

Фактически приведенная диаграмма представляет собой диаграмму растворимости жидкостей в паре. С обеими жидкостями может сосуществовать в равновесии только пар эвтектоидного состава. В доэвтектоидной смеси пар соприкасается только с жидкой водой: эта часть диаграммы представляет собой кривую предельной растворимости воды в паре C_6H_6 . Пар заэвтектоидного состава соприкасается только с жидким бензолом: правая пунктирная кривая дает его предельную растворимость в водяном паре.

5.4.2. Зависимость между температурой и составом раствора при постоянном давлении

В предыдущем параграфе речь шла о растворении жидкости в паре. Тот же подход применяется и для анализа растворения твердого компонента в паре или в жидкости (последнее является наиболее «привычным» применением термина «растворение»).

Рассмотрим равновесие раствора двух компонентов друг в друге в «легкой» фазе (скажем жидкой) с одним компонентом в «тяжелой» фазе (твердой). Имеем 2 фазы ($\Phi = 2$) и 2 компонента ($K = 2$), значит, система имеет 2 термодинамические степени свободы ($\varphi = 2$). В соответствии с заголовком задаем постоянное давление. В этих условиях равновесное состояние системы будет определяться только температурой. Т. к. в твердой фазе находится всего один компонент, его химический потенциал μ_i (индекс «штрих» для твердой фазы опускаем) есть удельная энергия Гиббса. В равновесной системе $\bar{\mu}_i'' = \mu_i$, следовательно, $d\bar{\mu}_i'' = d\mu_i$. Из предыдущего известно, что химический потенциал

компонента в свободном состоянии зависит только от температуры и давления: $\mu_i = f(p, T)$. Химический потенциал компонента в растворе зависит еще и от состава раствора. Для бинарного раствора $\bar{\mu}_i = f(p, T, m_i)$ (индекс «два штриха» опускаем). Приравнивая дифференциалы, запишем при $p = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial T}\right)_{p, m_i} dT + \left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial m_i}\right)_{p, T} dm_i. \quad (5.17)$$

Подставляя по аналогии с формулой (1.29) $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p = -s_i$; $\left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial T}\right)_{p, m_i} = -\bar{s}_i$,

и имея в виду, что $\Delta s_{p, T} = \frac{\Delta I}{T}$, т. е. $\bar{s}_i - s_i = \frac{\bar{I}_i - I_i}{T}$, где разность $\Delta I = \bar{I}_i - I_i$

есть изменение энтальпии i -го компонента при его переходе из твердой фазы в жидкий раствор (т. е. теплота плавления \tilde{Q}_p с обратным знаком, если раствор — идеальный), получим

$$\left(\frac{\partial m_i}{\partial T}\right)_{p, \text{равн}} = \frac{\bar{s}_i - s_i}{\left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial m_i}\right)_{p, T}} = \frac{\bar{I}_i - I_i}{T \left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial m_i}\right)_{p, T}}. \quad (5.18)$$

Напомним, что с чертой сверху обозначаются парциальные параметры (в растворе). Энтальпия I_i берется в том агрегатном состоянии, в котором находится свободный компонент (в нашем случае — в твердом), а $\bar{\mu}_i$ и \bar{I}_i берутся для него же, но в агрегатном состоянии раствора (в нашем случае — в жидком). Для ясности вернем штрихи у энтальпий и распишем разность на две: $\bar{I}_i'' - I_i' = (I_i^{(c)} - I_i') + (\bar{I}_i'' - I_i^{(c)})$. Первая разность дает теплоту плавления с обратным знаком, вторая — дифференциальную теплоту разбавления раствора. Первая разность положительная, вторая может быть любой в зависимости от коэффициента активности компонента γ_i .

У идеальных растворов, у которых $\gamma_i = 1$, дифференциальная теплота растворения равна нулю. Поскольку для них $\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln(m_i f_i)$, где f_i — летучесть данного компонента в свободном состоянии, то $\left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial m_i}\right)_{p, T} = \frac{RT}{m_i}$. Подставляя это выражение в уравнение (5.18), переносим

ся величину m_i в левую часть и учитывая, что $\frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial m_i}{\partial T} \right) = \frac{\partial \ln m_i}{\partial T}$, получим уравнение Шредера (1890 г.), справедливое для идеальных растворов в любых агрегатных состояниях

$$\left(\frac{\partial \ln m_i}{\partial T} \right)_p = \frac{\bar{I}_i'' - I_i'}{RT^2}. \quad (5.19)$$

В небольшом диапазоне температур теплоту фазового перехода (в частности, плавления) $\Delta I_i = \bar{I}_i'' - I_i' = -\tilde{Q}_p$ можно принять постоянной, тогда

$$\ln m_i = -\frac{\Delta I_i}{RT} + C. \quad (5.20)$$

Формула (5.20) дает зависимость концентрации данного компонента как в жидкой фазе (при растворении твердого в жидкости), так и в газовой (при растворении жидкости в газе) от температуры, если раствор можно считать идеальным. В обоих случаях величина ΔI_i положительная.

Найдем константу интегрирования. Для определенности будем считать, что жидкость с индексом 1 растворяется в газе с индексом 2. Если при давлении p концентрация $m_1 = 1$, это значит, что над жидкостью 1 есть только ее насыщенный пар, т. е. $p = p_{s,1}$. Это может быть лишь тогда, когда температура системы равна температуре кипения жидкости 1 при данном давлении. Из уравнения (5.20) получается $C = \Delta I_1 / RT_{s,1}$. Подставляя это значение в уравнение (5.20), найдем окончательно концентрацию m_1 пара жидкости, растворенной в находящимся над ней газе

$$\ln m_1 = \frac{\Delta I_1}{R} \left(\frac{1}{T_{s,1}} - \frac{1}{T} \right). \quad (5.21)$$

Точно такие же рассуждения можно провести для растворения жидкости 2 в газе химсостава 1, если с раствором соприкасается только жидкость 2. В результате получим

$$\ln m_2 = \frac{\Delta I_2}{R} \left(\frac{1}{T_{s,2}} - \frac{1}{T} \right). \quad (5.22)$$

Формулы (5.21)–(5.22) справедливы и для других фазовых переходов (растворение твердого в жидкости, сублимация твердого в газ).

Т. к. m_1 и $m_2 < 1$, то их логарифмы отрицательны, т. е. эти формулы имеют смысл при $T < T_{s,1}$ и $T_{s,2}$, соответственно. При $T > T_{s,1}$, $T_{s,2}$ жидкость не может находиться в равновесии со своим паром, пар будет перегретым.

Практически растворы (особенно жидкие) чаще всего не идеальные, да и теплота растворения зависит от температуры, т. е. строго уравнения (5.21)–(5.22) выполняются не всегда, но качественно они остаются справедливыми.

На рис. 5.5 приведены предельные растворимости воды в бензольном газе (кривая $a'e$) и бензола в водяном паре (кривая eb') в зависимости от температуры t .

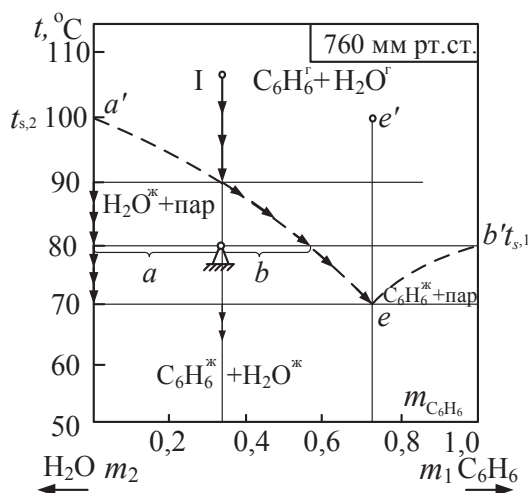


Рис. 5.5. Диаграмма состояний системы $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_6$ при $p = 760$ мм рт. ст.

При температуре выше температуры кипения воды $t_{s,2}$ обе жидкости при $p = 760$ мм рт. ст. существовать не могут. Пары их неограниченно смешиваются. При любой концентрации пара бензола m_1 и воды $m_2 = 1 - m_1$ система заполнена смесью (раствором друг в друге) двух паров. Рассмотрим охлаждение этой смеси. Если она имеет эвтектический состав (точка e , $m_1 = 0,725$), то при температуре 70°C уравнение (5.21) даст предел растворимости бензола в водяном паре, равный $0,725$, а уравнение (5.22) — предел растворимости воды в паре бензола, равный $0,275$, т. е. оба уравнения дадут один и тот же состав раствора. Это значит, что при отводе теплоты оба компонента будут конденсироваться одновременно и после полной конденсации получится

смесь (не раствор: вода и бензол в жидком виде нерастворимы) двух жидкостей, соотношение количеств которых определяется точкой e' .

При охлаждении смеси (раствора) перегретых паров по линии I (прямая, а затем пунктирная кривая со стрелками) предел растворимости воды будет достигнут при $t = 90^\circ\text{C}$. По мере дальнейшего снижения температуры часть водяного пара будет конденсироваться в соответствии с уравнением (5.22), раствор будет обогащаться газообразным бензолом. При температуре $t = 80^\circ\text{C}$, например, концентрация бензола в растворе будет равна $(a + b)$, а концентрация водяного пара $[1 - (a + b)]$. В исходной смеси паров доля бензола составляла a , а доля воды $(1 - a)$.

Следовательно, имели 1 кг газового раствора с концентрацией бензола, равной a , получили x кг раствора с концентрацией $(a + b)$. Т.к. бензол не конденсировался, то $1 \cdot a = x(a + b)$ или

$$x = \frac{\text{количество оставшегося газового раствора}}{\text{количество исходного раствора}} = \frac{a}{a + b}$$

и соответственно:

$$\frac{\text{количество жидкой фазы}}{\text{количество газообразной фазы}} = \frac{1 - x}{x} = \frac{b}{a}.$$

Это уже известное нам правило рычага. Проследим далее за линиями со стрелками. При $t = t_e$ смесь состоит из воды (стрелки на оси ординат) и эвтектического раствора паров (стрелки на пунктирной линии). При дальнейшем охлаждении оба компонента раствора конденсируются вместе, т.к. при этой температуре $p_{s,1} + p_{s,2} = 760$ мм рт. ст.

Из диаграммы видно, что температура кипения смеси ниже температуры кипения отдельных компонентов при том же давлении.

С увеличением давления p в системе, а следовательно, и температур кипения жидкостей, кривые смещаются вверх, причем сместится и концентрация эвтектоидной смеси. По правилу Ле Шателье с увеличением давления, а следовательно, и температуры t_e , пар обогащается тем компонентом, теплота испарения которого больше (первый закон Вревского). Теплота парообразования бензола при $t = 70^\circ\text{C}$ равна 31,35 МДж/кмоль, а воды 175,79 МДж/кмоль, т.е. эвтектоидная точка e сместится влево. Это видно и из сравнения рис. 5.5 и 5.4: на рис. 5.5 при $t_e = 70^\circ\text{C}$ доля бензола в эвтектоидном растворе равна 0,725, а на рис. 5.4 при $t_e = 100^\circ\text{C}$ она равна 0,64.

5.4.3. Диаграмма плавкости при $p = \text{const}$

Выполненный в предыдущем параграфе анализ и полученные формулы пригодны и для кристаллизации расплава двух жидкостей друг в друге. При $p = \text{const}$ диаграмма плавкости имеет такой же вид (рис. 5.5, *a*), как и диаграмма кипения с той лишь разницей, что обычно она имеет более широкий диапазон температур, поскольку $\Delta I_{\text{пл}} \ll \Delta I_{\text{кип}}$.

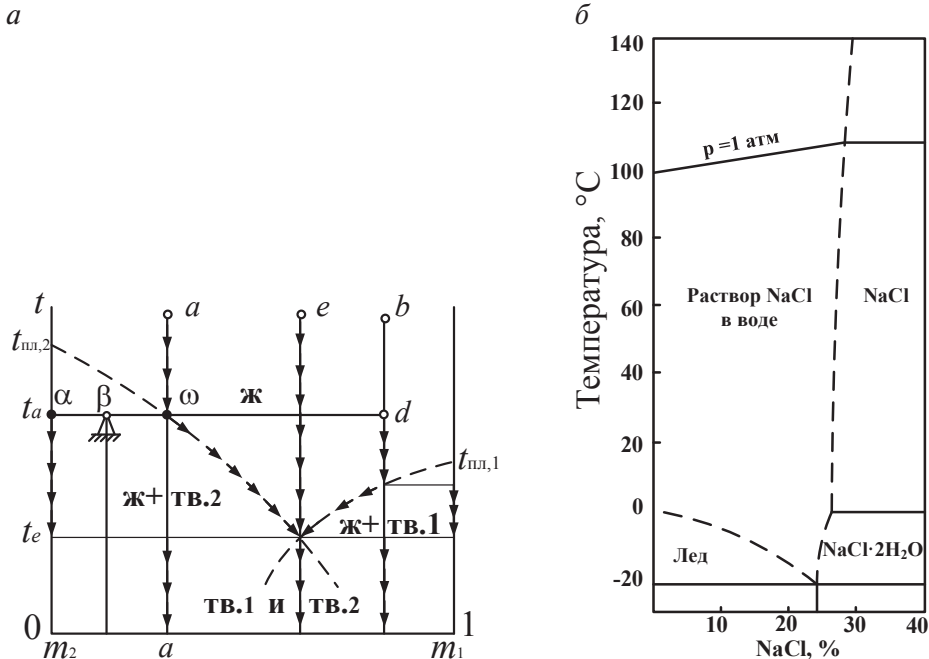


Рис. 5.5. Диаграмма плавкости: компонентов 1 и 2 — *a*; в системе H_2O — NaCl — *б*

Теоретически ход кривых на диаграмме плавкости также зависит от давления. Но так как температура плавления не сильно меняется с изменением давления, то при небольшом его изменении она остается неизменной (в отличие от диаграммы кипения). Если речь идет об охлаждении раствора соли в воде (рассола), то эвтектика называется криогидратной точкой или криогидратом. Рассмотрим подробнее, что происходит с компонентами 1 и 2 в различных процессах.

При охлаждении расплава, имеющего эвтектический состав *e* (рис. 5.5, *a*), он затвердеет при температуре t_e . В результате образуются два нерастворимых друг в друге компонента.

При охлаждении расплава, имеющего состав a , при температуре t_a выпадает первый кристалл компонента 2. При дальнейшем охлаждении расплав обогащается компонентом 1, что можно увидеть, проследив за стрелками (рис. 5.5, a), из-за выпадения твердого компонента 2. Наконец, при температуре t_e оставшийся расплав приобретает эвтектический состав и затвердевает полностью. При температуре t_e система состоит из сформировавшихся кристаллов компонента 2 (поскольку их образованию в жидком расплаве ничто не мешает) и смеси кристаллов обоих компонентов, поскольку они взаимно нерастворимы.

При охлаждении расплава заэвтектоидного состава (точка b) первыми выпадут кристаллы компонента 1, далее процесс пойдет аналогично описанному (см. стрелки на рис. 5.5, a).

На диаграмме можно рассмотреть процесс удаления одного из компонентов при постоянной температуре, например получение твердой соли из ее водного раствора. Имеем жидкий раствор в воде (компонент 1) соли (компонент 2) с ее концентрацией, соответствующей точке d . При изотермическом подводе теплоты к нему вода будет испаряться, а концентрация соли в растворе возрастать до ее величины, соответствующей точке ω . При этой концентрации выпадет первый кристалл соли. При дальнейшем подводе теплоты количество твердой соли M_2 будет увеличиваться, а раствора M_p с концентрацией, соответствующей точке a , уменьшаться. Их отношение при любом соотношении m_1 и m_2 можно определить по правилу рычага $M_2\alpha\beta = M_p\beta\omega$. Наконец, в точке α получается сухая соль.

Необходимо отметить, что температура плавления смеси взаимно нерастворимых твердых компонентов ниже температуры плавления каждого из компонентов в отдельности.

Это обстоятельство приходится учитывать и при выплавке чугуна, и при оценке загрязняющих свойств золы в котлоагрегатах и во многих других случаях. Например, чистое железо плавится при $t = 1539^\circ\text{C}$, а температура плавления чугуна (он содержит 4,3 % по массе углерода, который в твердом железе почти не растворяется) равна 1130°C . Температура плавления древесной золы равна $1150\text{--}1340^\circ\text{C}$, но при сжигании древесных отходов в кипящем слое кварцевого песка частицы песка и золы сплавляются при температуре 700°C из-за образования сложных эвтектик SiO_2 с K_2O , Na_2O и P_2O_5 , содержащихся в золе. Это

приводит к «зашлаковыванию» топки, вынуждающему останавливать ее.

На рис. 5.5, б представлена диаграмма плавкости поваренной соли в воде [12]. При температуре ниже $+0,15^{\circ}\text{C}$ соль кристаллизуется в виде двухводного кристаллогидрата $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выше этой температуры — в виде безводного NaCl . Он плавится при $800,8^{\circ}\text{C}$, поэтому в масштабе рис. 5.5, б линия предельной растворимости NaCl близка к вертикальной. Насыщенный раствор под давлением 760 мм рт. ст. кипит при $108,7^{\circ}\text{C}$ (содержит 28,41 массовых процента NaCl), для получения температуры раствора 140°C , представленной на рис. 5.5, б, нужно создать более высокое давление. Но, как уже указывалось, давление практически не влияет на растворимость твердого компонента в жидком, поэтому на диаграмме оно не указано.

Из рисунка видно, что чистый лед плавится при температуре 0°C , а эвтектическая смесь льда и поваренной соли (при массовой концентрации NaCl , равной 23 %) — при минус $21,2^{\circ}\text{C}$. В России зимой посыпают противоледными средствами (например, Бионорд) на основе NaCl (от 10–80 %), CaCO_3 , CaNO_3 , карбамидами, формиатов (К и/или Na), чтобы растопить лед и предотвратить его повторное образование. Посыпание заснеженных улиц реагентами на основе соли является варварством, законодательно запрещенным методом в развитых странах: в соляном растворе быстро портятся обувь и резиновые детали автомашин, быстро корродируют стальные детали автомашин; частицы соли, поднимающиеся в воздух и попадающие в легкие людей, пагубно сказываются на их здоровье; на засоленной почве гибнут зеленые насаждения.

В заключение надо подчеркнуть, что все приведенные в этом пособии диаграммы построены для равновесных состояний.

При быстром охлаждении, например, расплава на рис. 5.5, а, можно получить переохлажденный (пересыщенный) раствор компонентов друг в друге, например, жидкость с составом, характеризующимся точкой *a* на рис. 5.5, а, при $t < t_a$. Теоретически он неустойчив и, затвердевая, будет распадаться, но образующаяся при этом кристаллическая структура будет уже иной. Этим широко пользуются при различных видах закалки стали путем изменения скорости ее охлаждения.

5.4.4. Диаграмма плавкости компонентов, образующих химические соединения

В некоторых условиях энергия Гиббса системы, состоящей из двух компонентов, получается меньше, если они не растворены друг в друге, а химически связаны. Например, при температуре, равной 1000°C , в γ -железе растворяется до примерно полутора процентов углерода, а при увеличении его концентрации сверх этого в твердом растворе образуется химическое соединение Fe_3C — цементит. В этих случаях получаются как бы две диаграммы плавкости (рис. 5.6).

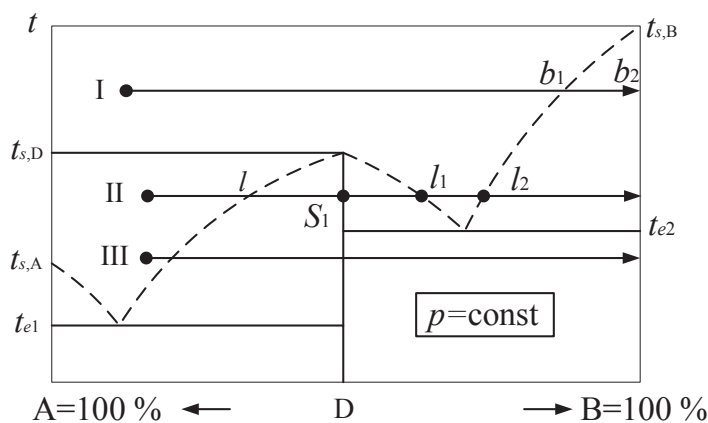


Рис. 5.6. Диаграмма плавкости компонентов А и В, образующих химическое соединение D

Левая часть отображает поведение компонентов А и D, правая — D и В, на стыке их фиксируется температура плавления химического соединения D, образовавшегося из А и В. У кристаллогидратов может быть несколько соединений, последовательно изображаемых на диаграмме, например,



Удаление влаги из таких соединений (их «сушка») может происходить по-разному. Под словом «сушка» здесь понимается удаление воды из жидкого раствора. Будем считать, что В есть кристаллическое вещество, А — вода. D — кристаллогидрат.

I. В исходной точке I имеем раствор кристаллического вещества В в воде А. По мере удаления воды (скажем, путем кипячения раство-

ра) концентрация В растет и в точке b_1 выпадут первые его кристаллы. На отрезке b_1-b_2 они сосуществуют с раствором и, наконец, в точке b_2 выпаривается последняя капля воды и получается чистый кристаллический компонент В.

II. В точке l из раствора начинает выпадать кристаллогидрат D. По мере удаления воды его количество увеличивается и в точке s_1 имеем только твердый кристаллогидрат D: жидкого раствора при этой концентрации В в А нет. При удалении воды из кристаллогидрата (температуру поддерживаем постоянной), т. е. правее точки s_1 снова появляется жидкая фаза: раствор веществ D и В состава l_1 в равновесии с твердым веществом D. Когда фазовая точка достигла точки l_1 , все вещество D растворилось, — до точки l_2 имеем только жидкий раствор. Наконец, в точке l_2 начинает выпадать твердое вещество В и при $V = 100\%$ остается только оно.

С технологической точки зрения важно подчеркнуть, что при сушке твердого кристаллогидрата D при температуре меньше его температуры плавления $t_{s,D}$, но больше второй эвтектоидной температуры, неизбежно появится жидкая фаза.

III. До образования твердого кристаллогидрата D процесс идет как в случае II, а дальше будем иметь просто смесь твердых веществ D и В, концентрация влаги в которой определяется их соотношением. Кристаллогидрат устойчив при этой температуре, поэтому распадаться, т. е. выделять влагу («высушиваться»), он не будет.

Некоторые кристаллогидраты распадаются (диссоциируют) на А и В) при температуре t_1 ниже температуры их плавления $t_{s,D}$. В этом случае диаграмма плавкости выглядит, как изображено на рис. 5.7.

Если бы гидрат D был устойчивым, его температура плавления была бы равна $t_{s,D}$. Поскольку он диссоциирует при t_1 , кривая db кристаллизации компонента В из раствора в А надвигается на кривую ed кристаллизации вещества АВ из раствора в А.

Чтобы понять диаграмму, рассмотрим охлаждение раствора А и В из точки Р. В точке l' появится кристалл В. В точке c' ничего не происходит (она мнимая). В этой точке вещество В существует в равновесии с насыщенным раствором В в А. Концентрация его в растворе определяется по кривой предельной растворимости db при температуре этой точки (равной $t_{s,D}$ в данном случае). Соотношение между количествами твердой и жидкой фаз определяется по правилу рычага.

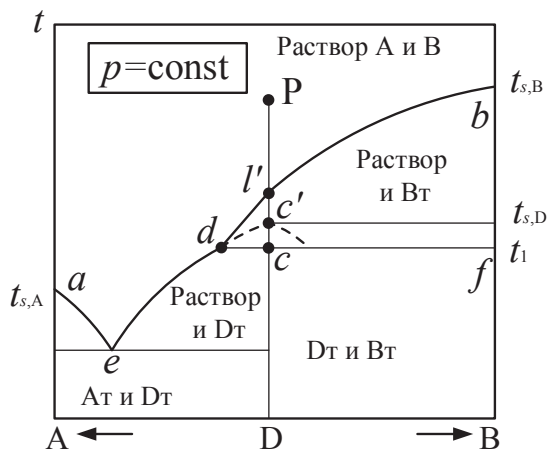


Рис. 5.7. Диаграмма плавкости компонентов А и В, образующих химическое соединение D, термически неустойчивое при температуре выше t_1

В точке C отношение количества твердой фазы В к количеству насыщенного раствора с концентрацией В в А, определяемой положением точки d , равно cd/cf . При этой температуре появляется кристаллик химического соединения (кристаллогидрата D), т. к. оно при $t < t_1$ устойчиво. Кристаллогидрат D образуется из твердого компонента В (точка f) и насыщенного раствора А в В (точка d). Т. к. соотношение концентраций компонентов А и В соответствует их содержанию в соединении D, то оба компонента исчезают одновременно. Вместо них останется только твердое соединение D.

Если взять исходную точку Р правее, то при $t < t_1$ получится 2 твердых нерастворимых друг в друге компонента: В и D. Если исходная точка Р расположена левее, то имели бы дело с раствором А и В, из которого при $t > t_1$ выпадал бы твердый компонент В (в соответствии с линией db его предельного насыщения), а при $t < t_1$ — твердый компонент D в соответствии с линией ed или А в соответствии с линией ae .

5.5. Равновесие в бинарных системах, когда компоненты полностью растворимы в обеих фазах

В этом случае $K = 2$; $\Phi = 2$; $n = 2$, т. е. число термодинамических степеней свободы $\varphi = 2$. Следовательно, можно произвольно задавать, на-

пример, температуру и состав одной из фаз. Тогда давление в системе и состав другой фазы определяются из соотношений термодинамики.

Исходные уравнения имеют вид

$$\left. \begin{aligned} 1. \quad m_1'' + m_2'' &= 1, \\ 2. \quad m_1' + m_2' &= 1, \\ 3. \quad \bar{f}_1'(m_1', T, p) &= \bar{f}_1''(m_1'', T, p), \\ 4. \quad \bar{f}_2'(m_2', T, p) &= \bar{f}_2''(m_2'', T, p), \\ \text{причем } \bar{f}_i &= f_i m_i \gamma_i. \end{aligned} \right\} \quad (5.23)$$

Полная растворимость в твердой фазе встречается довольно редко, например, золото — серебро. Поэтому для определенности рассмотрим переходы жидкости в пар. В качестве примера можно привести азот и кислород. Далее процесс разделения воздуха в жидком виде для получения кислорода и азота будет рассмотрен подробнее. В принципе полученные результаты будут пригодны и для переходов твердое — жидкое при соблюдении накладываемых условий. Для облегчения анализа будем считать растворы идеальными ($\gamma_1' = \gamma_1'' = \gamma_2' = \gamma_2'' = 1$), а пары — идеальными газами ($\bar{f}_i'' = p_i$).

Из равенств 3 и 4 (уравнение (5.23)) имеем:

$$m_1' \cdot p_{\text{нас},1} = m_1'' p = p_1; \quad m_2' \cdot p_{\text{нас},2} = m_2'' p = p_2, \quad (5.24)$$

где p — полное давление, а p_1 и p_2 — парциальные давления компонентов в паровой (газовой) фазе.

Сложив левые и правые части с учетом $m_1' = 1 - m_2'$ и $p_1 + p_2 = p$, получим

$$m_2' p_{\text{нас},2} + (1 - m_2') p_{\text{нас},1} = p. \quad (5.25)$$

Пренебрегая зависимостью давления насыщенного пара от давления в системе ($p_{\text{нас},i} = p_{s,i}$), получаем, что при постоянной температуре давление p в системе линейно зависит от концентрации второго компонента m_2' в жидкой фазе (см. рис. 5.8).

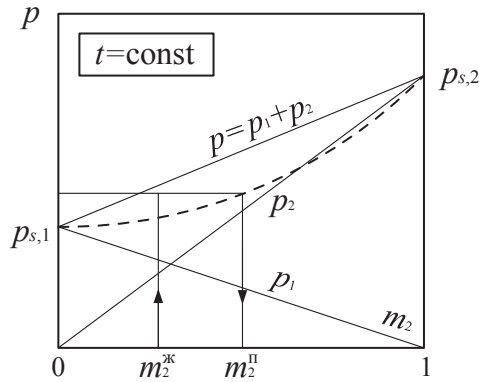


Рис. 5.8. Фазовая диаграмма для двух полностью смешиваемых жидкостей

Конкретизируя в уравнениях (5.24) $m_i' = m_i^{\text{ж}}$ и $m_i'' = m_i^{\text{п}}$ и поделив почленно первое равенство (5.24) на второе, памятуя, что в каждой фазе $m_1 + m_2 = 1$, получим $\frac{1 - m_2^{\text{ж}}}{m_2^{\text{ж}}} \cdot \frac{p_{\text{нас},1}}{p_{\text{нас},2}} = \frac{1 - m_2^{\text{п}}}{m_2^{\text{п}}}$, откуда

$$m_2^{\text{п}} = \frac{1}{1 + \frac{1 - m_2^{\text{ж}}}{m_2^{\text{ж}}} \cdot \frac{p_{\text{нас},1}}{p_{\text{нас},2}}}. \quad (5.26)$$

Эта зависимость представлена на рис. 5.8 пунктиром.

Из изложенного следует, что составы пара (пунктир на рис. 5.8) и жидкости (сплошная прямая) не совпадают. Кривая пара при $t = \text{const}$ всегда идет под прямой жидкости. Пар относительно богаче тем компонентом, прибавление которого к смеси повышает общее давление. Проще говоря, пар относительно богаче более летучим веществом — это первый закон Коновалова.

Теперь построим диаграмму взаимного растворения при постоянном давлении p системы.

Как говорилось выше, в состоянии равновесия $d\bar{\mu}_i'' = d\bar{\mu}_i'$ или при $p = \text{const}$

$$\left(\frac{d\bar{\mu}_i'}{dT} \right)_{p,m'} dT + \left(\frac{d\bar{\mu}_i'}{dm_i'} \right)_{p,T} dm_i' = \left(\frac{d\bar{\mu}_i''}{dT} \right)_{p,m''} dT + \left(\frac{d\bar{\mu}_i''}{dm_i''} \right)_{p,T} dm_i''. \quad (5.27)$$

В § 5.4.2 уже было показано, что для идеального раствора $\left(\frac{d\bar{\mu}_i}{dm_i} \right)_{p,T} = \frac{RT}{m_i}$, а $\left(\frac{d\bar{\mu}_i}{dT} \right)_{p,m_i} = -\bar{s}_i$, причем $\bar{s}_i'' - \bar{s}_i' = \frac{\bar{I}_i'' - \bar{I}_i'}{T} = \frac{\Delta \bar{I}_i}{T} = \frac{\Delta I_{S,i}}{T}$.

Последнее равенство написано на основании того, что в идеальных растворах теплота растворения равна теплоте фазового перехода при данной температуре.

Подставляя написанные выражения для производных в уравнение (5.27), получим уравнение, аналогичное уравнению Шредера, которое справедливо для любых агрегатных состояний

$$\left[\frac{d \ln \left(\frac{m_i''}{m_i'} \right)}{dT} \right]_p = \frac{\Delta I_{s,i}}{RT^2}. \quad (5.28)$$

Разделив переменные и проинтегрировав, можно найти зависимость состава фаз от температуры при заданном давлении p системы. Для определенности сделаем это для первого компонента

$$\ln \frac{m_1''}{m_1'} = -\frac{\Delta I_{s,1}}{RT} + c_1. \quad (5.29)$$

Постоянную интегрирования найдем из условия, что при температуре насыщения $T_{s,1}$ чистого компонента его концентрации в жидкой m_1' и паровой m_1'' фазах равны единице, т. е. $\ln \frac{m_1''}{m_1'} = 0$, откуда $c_1 = \frac{\Delta I_{s,1}}{RT_{s,1}}$.

Подставляя константу c_1 в уравнение (5.29), получим после потенцирования

$$\frac{m_1''}{m_1'} = \exp \left[\frac{\Delta I_1}{R} \left(\frac{1}{T_{s,1}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (5.30)$$

Написав такое же уравнение для m_2''/m_2' и заменив в нем m_2 на $(1 - m_1)$, получим

$$\frac{1 - m_1''}{1 - m_1'} = \exp \left[\frac{\Delta I_2}{R} \left(\frac{1}{T_{s,2}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (5.31)$$

Получили два уравнения с двумя неизвестными m_1' и m_1'' . Обозначим правую часть уравнения (5.30) буквой A , а уравнения (5.31) — буквой B и решим эти уравнения относительно m_1 :

$$\frac{m_1''}{m_1'} = A; \frac{1-m_1''}{1-m_1'} = B; m_1'' = Am_1'; B = \frac{1-Am_1'}{1-m_1'}; 1-Am_1' = B-Bm_1',$$

откуда:

$$m_1' = \frac{B-1}{B-A} = \frac{\exp\left[\frac{\Delta I_2}{R}\left(\frac{1}{T_{s,2}} - \frac{1}{T}\right)\right] - 1}{\exp\left[\frac{\Delta I_2}{R}\left(\frac{1}{T_{s,2}} - \frac{1}{T}\right)\right] - \exp\left[\frac{\Delta I_1}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right]}. \quad (5.32)$$

Величина m_1'' находится из уравнения (5.30), а величины m_2' и m_2'' — из уравнений $m_2 = 1 - m_1$.

Эти уравнения справедливы для любого фазового перехода из одного идеального раствора в другой, если тепловые эффекты фазовых переходов не меняются существенно в диапазоне температур $T_{s,1}-T_{s,2}$. Нужно только помнить, что они верны при постоянном давлении p системы.

Рассмотрим для примера переход жидкости ($m' \equiv m^*$) в пар ($m'' \equiv m^n$) в системе O_2-N_2 . По уравнению (5.32) рассчитываем $m_1^* = f(T)$ (сплошная кривая на рис. 5.9), по соотношению $m_1^n = p_1 / p = m_1^* p_{s,1} / p$ строим кривую зависимости $m_1^n = f(T)$ (пунктирная). Концентрации второго компонента рассчитываются по очевидному соотношению $m_2 = 1 - m_1$. По оси абсцисс на рис. 5.9 отложены массовые доли $g_i = m_i \mu_i / \sum m_i \mu_i$.

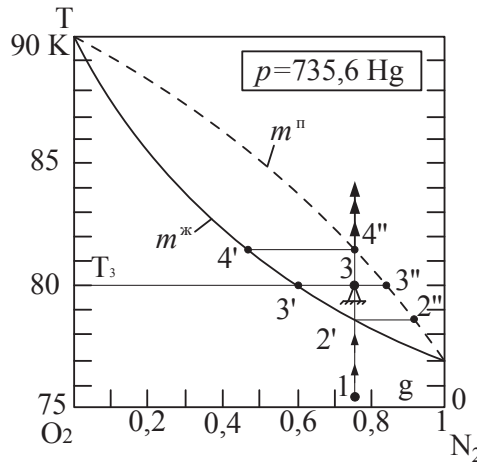


Рис. 5.9. Фазовая диаграмма азот—кислород при постоянном давлении.

По оси абсцисс отложены массовые доли азота g_{N_2}

Будем подогревать жидкий воздух от точки 1 (рис. 5.9). Заданное давление поддерживается постоянным. В т. 2' раствор закипит, состав образующегося пара характеризуется точкой 2'', т. е. обогащается паром более низкокипящей жидкости (азота) по сравнению с его содержанием в жидком растворе. При температуре T_3 состав пара соответствует точке 3'', а раствора точке 3'. Следовательно, в процессе кипения жидкости она обогащается кислородом. Соотношение количеств пара и жидкости определяется по правилу рычага: $(\text{количество пара})/(\text{количество жидкости}) = 33'/33''$. В точке 4'' выкипает последняя капля жидкости, при дальнейшем нагреве имеем смесь (раствор друг в друге) перегретых паров азота и кислорода, т. е. газообразный воздух. Температура кипения увеличивается по мере обогащения жидкости кислородом от T_2 до T_4 . Если в «выпарной аппарат» непрерывно подавать жидкий воздух и поддерживать температуру в аппарате $T_3 = 80 \text{ K}$, то из него будут непрерывно выходить жидкость, обогащенная кислородом с концентрацией точки 3', и газ, обогащенный азотом с концентрацией 3''.

Конденсация воздуха идет в обратном порядке: в точке 4'' образуется жидкость состава 4', в точке 2' конденсация заканчивается, причем последние порции пара имеют состав, соответствующий точке 2''.

Жидкие растворы редко бывают идеальными. Здесь нужно напомнить некоторые очевидные сведения. Две соприкасающиеся жидкости (или газа) всегда стремятся проникать (диффундировать) друг в друга. Это легко объясняется с молекулярно-кинетической точки зрения. Для начала рассмотрим два идеальных газа, молекулы которых вообще не взаимодействуют друг с другом (только соударяются). Если концентрация молекул данного сорта с одной стороны произвольно выбранной площадки больше, чем с другой, то число молекул, пересекающих эту площадку в процессе теплового движения в одном направлении, будет больше, чем в противоположном. В неподвижном газе равновесие наступит, когда концентрации обоих компонентов станут одинаковыми. То же самое произойдет и при контакте двух реальных газов или жидкостей, если силы притяжения (отталкивания) между однородными и разнородными молекулами одинаковы, т. е. молекулы разных сортов как бы «нейтральны» по отношению друг к другу. В этом случае говорят об идеальном растворе. Давление пара каждой жидкости над таким раствором равно давлению ее насыщенного пара при данной температуре, умноженному на мольную долю этой жидкости в растворе.

Чаше всего молекулы растворителя притягивают «свои» молекулы охотнее, чем «чужие», т. е. стараются как бы «вытолкнуть» чужаков из своей среды. Так, в частности, ведет себя вода, полярные молекулы которой образуют ассоциации (так называемый «ближний порядок», т. е. подобие локальной кристаллической решетки), среди которых неуютно неполярным растворяемым молекулам. В этом случае парциальное давление пара растворяемого компонента будет больше, чем над идеальным раствором. А поскольку «нелюбовь» компонентов друг к другу взаимна, то и парциальное давление растворителя над данным раствором тоже будет больше, чем над идеальным. Коэффициенты активности компонентов, равные, грубо говоря, отношению парциальных давлений над реальным и идеальным растворами, будут больше единицы, поэтому такие отклонения от идеальных растворов называют положительными (см. рис. 5.10, *а*) отклонениями от закона Рауля.

Дело может дойти до столь сильного «отторжения» молекул разного сорта друг от друга, что в объеме растворителя сможет разместиться лишь определенное количество растворенного вещества. Наступит ситуация предельной растворимости, при которой сосуществуют друг с другом два раствора разных составов. Это относится не только к жидким, но и к твердым растворам, хотя в последнем случае равновесие устанавливается медленно из-за малой величины коэффициента диффузии.

Но может быть и противоположная ситуация, когда молекулы одного компонента охотнее притягивают молекулы (или ионы) другого, нежели свои собственные. Поскольку они стараются удержать друг друга в растворе, парциальные давления их паров над реальным раствором будут меньше, чем над идеальным. Это — пример отрицательного отклонения (см. рис. 5.10, *б*). В предельном случае компоненты химически реагируют друг с другом (граница между растворением и химической реакцией иногда достаточно условна).

Состав паров над жидкими неидеальными растворами рассчитывают по фазовым диаграммам либо по эмпирическим уравнениям, зная коэффициент активности.

Из изложенного ясно, что образование неидеальных растворов даже в одной фазе связано с тепловыми эффектами. Когда разнородные молекулы сильнее притягивают друг друга, нежели однородные (избыточный объем Δv раствора получается отрицательным, как говорилось в § 1.3), при образовании раствора выделяется теплота. Наоборот, при

$\Delta v > 0$ теплота при образовании раствора поглощается — в адиабатных условиях растворение сопровождается охлаждением раствора.

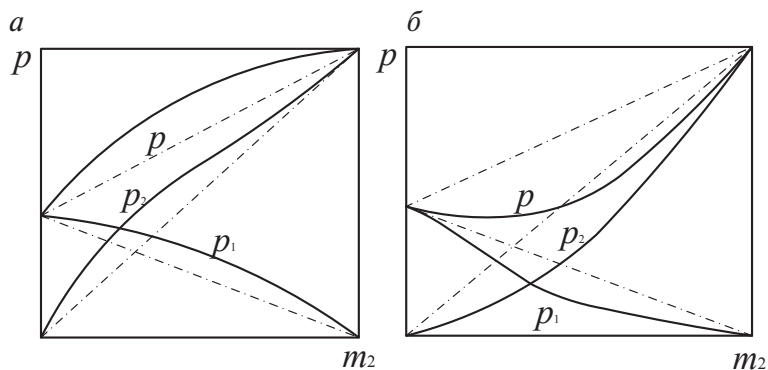


Рис. 5.10. Неидеальные растворы:

a — положительное отклонение; *б* — отрицательное

Как уже говорилось в п. 5.3, интегральным тепловым эффектом смешения называется теплота, которая выделяется при смешении конечных количеств компонентов. Обычно ее относят на единицу (кг, кмоль) образовавшегося раствора, но иногда — на моль растворенного вещества. Понятно, что если в одной чистой жидкости растворить немного другой, то интегральный тепловой эффект будет небольшим. Обычно он бывает максимальным при смешении примерно одинаковых количеств жидкостей друг с другом и стремится к нулю при стремлении к нулю концентрации одного из компонентов. Но поскольку межмолекулярные взаимодействия определяются структурой и количеством молекул обоих компонентов, то общего правила в этом вопросе не существует. Например, при смешении 30 % этилового спирта и 70 % воды при $t = 0^\circ\text{C}$ выделяется максимальное количество теплоты, равное примерно ~ 53 кДж на килограмм раствора [16]. При $t = 50^\circ\text{C}$ максимальный интегральный тепловой эффект наблюдается при таком же соотношении воды и спирта, но равен уже 20 кДж/кг. А при $t = 80^\circ\text{C}$ максимальный (по абсолютной величине) эффект наблюдается уже при смешении 70 % спирта и 30 % воды, при этом он оказывается не положительным, а отрицательным!

Тепловой эффект растворения пара (газа) одного химического состава в жидкости другого состава складывается (в алгебраическом смысле) из теплоты конденсации пара и теплоты растворения полученной жидкости в жидкости другого состава. Как правило, тепло-

та растворения меньше теплоты конденсации (при образовании идеального раствора она равна нулю, а обычно имеет такой же порядок, как и теплота реакций). Напомним, что теплота конденсации водяного пара равна примерно 2500 кДж/кг, что намного превышает, например, максимальную теплоту растворения этилового спирта в воде ($53/0,7 \cong 76$ кДж на килограмм воды).

Азеотропные смеси. С увеличением отклонения от идеальности может появиться максимум при положительных (рис. 5.11) или минимум при отрицательных отклонениях на кривой зависимости давления от состава при $t = \text{const}$.

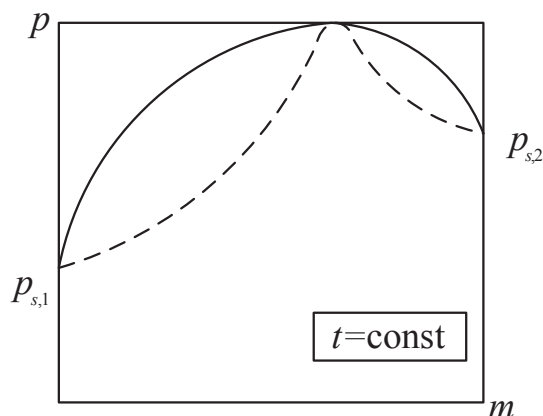


Рис. 5.11. Фазовая диаграмма минимально кипящей азеотропной смеси при постоянной температуре

Минимум характерен для компонентов, способных к ассоциации друг с другом, т. е. притягивающих «чужие» молекулы сильнее, чем «свои». Максимум, наоборот, характерен для компонентов, которые стремятся «вытеснить» молекулы другого компонента из своей среды. Минимум (максимум) на диаграмме $p(m)$ при $t = \text{const}$ соответствует максимуму (минимуму) на диаграмме зависимости температуры от состава при $p = \text{const}$. Фактически азеотропная точка делит диаграмму на 2 «рыбки», характерные для компонентов, неограниченно растворимых в жидкой фазе. При увеличении температуры, а следовательно, и давлений насыщенных паров обеих жидкостей, концентрация одного из компонентов в азеотропной смеси уменьшается и при определенной температуре станет равной нулю — останется лишь одна «рыбка». Наоборот, при уменьшении температуры (и соответственно, давлений

насыщенных паров чистых жидкостей) жидкости могут стать ограниченно растворимыми друг в друге. Состав пара в такой системе будет рассмотрен в § 5.7.

Составы жидкой и паровой фаз в точке экстремума совпадают, т. е. при кипении образуется пар того же состава, что и жидкость. Азеотропными называются смеси, у которых пар, находящийся в равновесии с жидкостью, имеет в данных условиях тот же состав, что и жидкий раствор (второй закон Д. П. Коновалова, 1881 г.).

Различают минимально кипящие и максимально кипящие азеотропные смеси [19]. В первом случае в диаграмме $t-m$ при $p = \text{const}$ смесь характеризуется минимумом температуры (и соответственно максимумом давления на диаграмме $p-m$ при $t = \text{const}$, как на рис. 5.11). Азеотропный раствор этилового спирта в воде кипит (при $p = 0,1$ МПа) при температуре $78,15^\circ\text{C}$, в то время как температура кипения чистого спирта равна $78,3^\circ\text{C}$, а воды — 100°C . Массовая концентрация воды равна $4,43\%$ [17]. Во втором случае на диаграмме $t-m$ при $p = \text{const}$ имеет место максимум (а на диаграмме $p-m$ при $t = \text{const}$, соответственно, минимум). Примером является азеотропный раствор воды и соляной кислоты с массовой концентрацией последней $11,1\%$, температура кипения которого при атмосферном давлении равна 110°C , в то время как у чистой HCl — 84°C [16].

Известно около 3,5 тысяч азеотропов. К образованию азеотропов склонны водные растворы, поскольку полярные молекулы воды хорошо притягивают друг друга, образуя ассоциации, «затрудняющие» размещение между ними инертных молекул. В то же время они охотно притягивают полярные молекулы растворяемого вещества, например этилового спирта.

5.6. Разделение компонентов раствора

5.6.1. Ректификация

В металлургии (при выплавке металлов), химической технологии, для газовой резки и сварки в огромных количествах потребляется газообразный кислород. Дешевле всего обходится его получение из воздуха, который конденсируют, а полученную жидкость разделя-

(рис. 5.12), и частично обогащается компонентом 2. Жидкость нагревается от температуры t_L до t_1 , частично обогащается компонентом 1. На следующей тарелке все повторяется. Таким образом пар, поднимающаяся вверх, обогащается легкокипящим компонентом, а опускающаяся жидкость — высококипящим. Соотношение между расходами испаренной жидкости и сконденсированного пара определяется тепловым балансом и устанавливается на каждой тарелке автоматически, т. к. давление на всех тарелках одинаково, а образовавшаяся жидкость стекает по переливным трубам. Температура по высоте колонны уменьшается. В идеальной ректификационной колонне (с бесконечным числом тарелок) из ее верхней части выходит насыщенный пар с более низкой температурой кипения (компонент 2 на рис. 5.12), а из нижней части — кипящая жидкость с более высокой температурой кипения (компонент 1). При достаточно большом числе тарелок можно обеспечить хотя и не идеальное, но достаточно полное разделение компонентов.

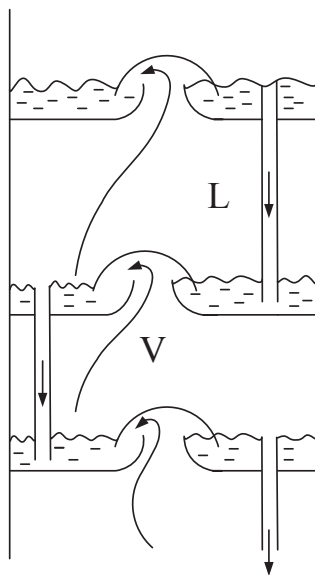


Рис. 5.13. Схема ректификационной колонны

В промышленности применяют также более простые — насадочные колонны, процесс в них идет не ступенчато, а непрерывно.

Полное разделение азеотропов в ректификационных колоннах невозможно. В них можно получить лишь один «чистый» компонент

и азеотропную (ее называют «постоянно кипящей») смесь, т. к. у этой смеси состав жидкой и паровой фаз одинаков, т. е. нет движущей силы для разделения компонентов.

5.6.2. Зонная плавка

Полупроводниковая электроника требует очень чистых исходных материалов. Например, содержание примесей в кристалле кремния, из которого пока делают большинство фотоэлектрических преобразователей, не должно превышать одной миллионной доли, германий должен содержать не более $10^{-6}\%$ примесей. Такая сверхтонкая очистка достигается способом зонной плавки, при которой используется эффект различной растворимости примесей в жидкой и твердой фазах. Фазовая диаграмма при этом выглядит примерно так же, как на рис. 5.12 для системы жидкость — пар, только масштаб изменения температур в диаграмме твердое — жидкое на порядок больше (рис. 5.14), т. к. теплота плавления на порядок меньше теплоты парообразования (об этом говорилось выше).

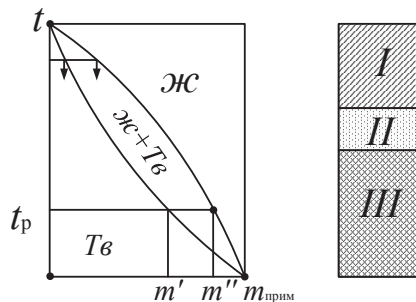


Рис. 5.14. Фазовая диаграмма жидкое-твердое и схема зонной плавки:

I — перекристаллизованный материал; II — расплавленная зона; III — неочищенный материал; $m_{\text{прим}}$ — концентрация примеси; t_p — температура расплава

Очищаемый образец находится в длинной узкой лодочке в вакуумированной камере или в камере с инертной атмосферой. Лодочку помещают внутри кольцевого электрического нагревателя, под действием которого плавится только короткий участок образца (зона II на рис. 5.14). Нагреватель медленно, со скоростью порядка 1 см/ч передвигается вдоль образца, вместе с ним перемещается расплавленная

зона. Поскольку растворимость примеси в жидкой фазе m'' выше, чем в твердой m' , примесь собирается в расплавленной зоне и вместе с ней перемещается к концу образца. Конец слитка, содержащий загрязнения, отрезают. Понятно, что при данной температуре t_p в расплавленной зоне концентрация примеси в ней не может быть больше равновесной m'' , поэтому за один проход удастся удалить из слитка лишь определенное количество примеси. Если этого недостаточно, такой процесс повторяют несколько раз последовательно, поднимаясь в верхнюю левую часть диаграммы на рис. 5.14 и добиваясь нужной чистоты получаемого продукта.

Когда невозможно подобрать материал для лодочки, не реагирующий с расплавом, пруток очищаемого материала располагают вертикально, как на рис. 5.14. Расплав удерживает от стекания его поверхностное натяжение.

Этот физический метод очистки позволяет снизить содержание примесей в миллиарды раз, что совершенно невозможно сделать стандартными химическими методами [13].

5.7. Равновесие в бинарных системах, когда компоненты полностью растворимы в одной фазе и ограниченно растворимы в другой

Для определенности будем рассматривать жидкость и пар. По отношению к составу жидкой фазы может существовать три варианта: ненасыщенный раствор первой жидкости во второй, ненасыщенный раствор второй жидкости в первой и два одновременно существующих насыщенных раствора. В области существования ненасыщенного раствора исходные уравнения формально не отличаются от уравнений для случая неограниченной растворимости:

$$\bar{f}'_1 = \bar{f}''_1; \bar{f}'_2 = \bar{f}''_2; m'_1 + m'_2 = 1; m''_1 + m''_2 = 1.$$

В этом случае число фаз $\Phi = 2$ (жидкая и паровая), т. е. при $K = 2$ и $n = 2$ число термодинамических степеней свободы $\varphi = 2$: система двухвариантная.

В области сосуществования двух насыщенных растворов в системе имеется 3 фазы: жидкий раствор I, жидкий раствор II и паровой рас-

твор над ними. Система становится одновариантной. Соответственно, между восемью параметрами, определяющими ее состояние (давление, температура и по две концентрации в каждой фазе) имеется всего 7 уравнений связи между ними:

$$\begin{aligned} \bar{f}_{1,I}' &= \bar{f}_1''; \bar{f}_{1,I}' = \bar{f}_{1,II}'; \bar{f}_{2,I}' = \bar{f}_2''; \bar{f}_{2,I}' = \bar{f}_{2,II}'; \\ m_{1,I}' + m_{2,I}' &= 1; m_{1,II}' + m_{2,II}' = 1; m_1'' + m_2'' = 1. \end{aligned}$$

Будем считать паровую фазу раствором идеальных газов: $\bar{f}_i'' = p_i'' = m_i'' p$. Жидкие растворы в данной ситуации нельзя считать идеальными, т. к. предельная растворимость компонента может иметь место лишь в случае, если его коэффициент активности $\gamma_a > 1$. Поэтому запишем $\bar{f}_i' = m_i' f_{\text{нас},i} \gamma_i \cong m_i' p_{\text{нас},i}(t) \gamma_i(m_i' t)$. В § 5.2 было показано, что давление насыщения конденсированной фазы почти не зависит от давления, под которым она находится: $p_{\text{нас},i} \cong p_{s,i}$.

Поэтому и коэффициент активности можно считать не зависящим от давления. На основании этого запишем $\bar{f}_i' = m_i' K_i(m_i' t)$, где $K_i = p_{s,i} \gamma_i$. Величина $K_i > p_{s,i}$ и имеет ту же размерность.

Приравнявая $\bar{f}_i' = \bar{f}_i''$, получим $p_i' = m_i' K_i$. Построим фазовую диаграмму для этого случая (рис. 5.15) при $t = \text{const}$.

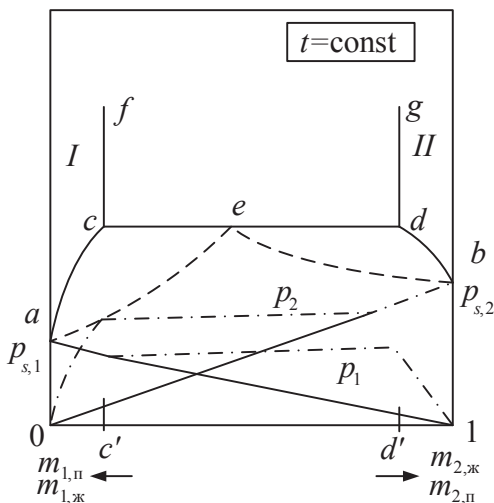


Рис. 5.15. Фазовая диаграмма при $t = \text{const}$ для случая полной растворимости компонентов в паровой фазе и ограниченной растворимости в жидкой

Пусть при данной температуре предельные растворимости двух жидкостей определяются линиями cf и dg (как говорилось, от давления они зависят мало). При малой концентрации растворенного вещества бесконечно-разбавленный раствор с точки зрения растворителя является идеальным: $p_1 = p_{s,1}m_{1,ж}$, $p_2 = p_{s,1}m_{2,ж}$. Если бы раствор был идеальным во всем диапазоне концентраций, мы получили бы прямые $0b$ и $a1$. Пока концентрация компонента велика, он ведет себя как в идеальном растворе, т. е. давление его насыщенного пара над раствором уменьшается практически пропорционально уменьшению его концентрации (участки штрихпунктирных кривых на рис. 5.15 практически совпадают с участками прямых $0b$ и $a1$ при $m_2 \rightarrow 1$ и $m_1 \rightarrow 1$ соответственно).

С другой стороны, при небольшой концентрации компонента его коэффициент активности существенно превышает единицу, поэтому давление его насыщенного пара ($p_1 = m_{1,ж}K_1$, $p_2 = m_{2,ж}K_2$, причем $K_1 > p_{s,1}$, $K_2 > p_{s,2}$) существенно больше, чем над идеальным раствором (участки штрих-пунктирных кривых для p_1 при $m_1 \ll 1$ и для p_2 при $m_2 \ll 1$).

Давления пара (общее и парциальные) над сопряженными растворами одинаковы. Это правило Коновалова очевидно, т. к. в противном случае система не была бы термодинамически равновесной. При концентрациях c' и d' , соответствующих предельным растворимостям, давления паров над обеими фазами должны совпадать, поэтому концы описанных участков штрихпунктирных линий на рис. 5.15 соединяются горизонтальной штрихпунктирной прямой. Суммарное давление $p = p_1 + p_2$ при данной температуре t изображается кривой $acedb$.

В инженерной практике часто пользуются фазовой диаграммой при $p = \text{const}$, дающей зависимость состава растворов от температуры (см. рис. 5.16).

Растворимость жидкостей друг в друге чаще всего изменяется с ростом температуры (см. рис. 5.2), поэтому линии cf и dg в этой диаграмме не вертикальны. Над раствором I, в котором преобладает первая жидкость, давление ее пара почти такое же, как и над идеальным раствором, $p_1 \cong p_{s,1}(1 - m_{2,ж1})$, а давление пара второго (растворенного в ней) компонента явно больше, чем над идеальным раствором $p_2 = K_2m_{2,ж1}$, поскольку $K_2 > p_{s,2}$. Суммарное давление

$$p = p_1 + p_2 = p_{s,1}(1 - m_{2,ж1}) + K_2m_{2,ж1}.$$

Отсюда находим выражение для концентрации второго компонента, растворенного в первой жидкости

$$m_{2,жI} = \frac{p - p_{s,1}(t)}{K_2(t) - p_{s,1}(t)}. \quad (5.33)$$

По этой формуле строится линия ac в диаграмме при известных зависимостях давлений насыщения $p_{s,1}$ и $p_{s,2}$ от температуры и известном коэффициенте активности $\gamma_2(t)$, поскольку $K_2 = \gamma_2 p_{s,2}$. Аналогичным способом строится и линия bd . Линия ae , дающая концентрацию $m_{2,п}$ второго компонента в паровом пространстве, строится по формуле:

$$m_{2,пI} = \frac{p_2}{p} = \frac{K_2}{p} m_{2,жI} = \frac{K_2}{p} \cdot \frac{p - p_{s,1}(t)}{K_2(t) - p_{s,1}(t)} = \frac{1 - \frac{p_{s,1}(t)}{p}}{1 - \frac{p_{s,1}(t)}{K_2(t)}}. \quad (5.34)$$

Она верна только до эвтектоидного соотношения количеств компонентов, т. е. до точки e . Точно таким же образом строится и кривая eb для заэвтектоидной смеси. В точке e соотношение концентраций компонентов в паре соответствует соотношению количеств жидкостей в эвтектоидной смеси.

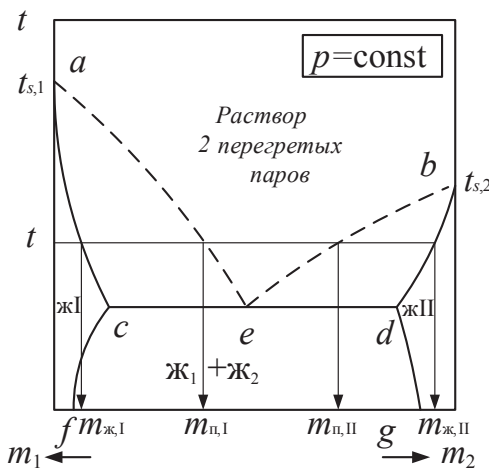


Рис. 5.16. Фазовая диаграмма при $p=\text{const}$ для случая полной растворимости компонентов в паровой фазе и ограниченных растворимостей в жидкостях

Концентрации компонента m в паровом и жидких растворах при произвольно выбранной температуре t показаны на рис. 5.16 стрелками.

Такой же вид имеет и диаграмма растворимости двух твердых компонентов в жидкой фазе (диаграмма плавкости). Поскольку температуры плавления твердых тел слабо зависят от давления, его величину на диаграмме $p = \text{const}$ часто не указывают.

5.8. Особенности фазовых переходов в бинарных системах с сильно различающимися летучестями компонентов

Рассмотрим фазовую диаграмму для двух компонентов с сильно различающимися температурами кипения. Из формулы (5.6) видно, что давление насыщения резко (по экспоненте) зависит от обратной температуры, так что разница в температурах кипения, составляющая 100–200 °С при заданном давлении, приводит к большому различию давлений насыщенных паров этих жидкостей при заданной температуре. Например, азот кипит при $T = 77$ К, а вода — при 373 К при давлении, равном 760 мм рт. ст. В этом случае диаграмма имеет вид, представленный на рис. 5.17. Далее будем рассматривать системы с полной растворимостью в обеих фазах, а растворы будем считать идеальными. Полученные выводы будут справедливы и для систем с ограниченной растворимостью.

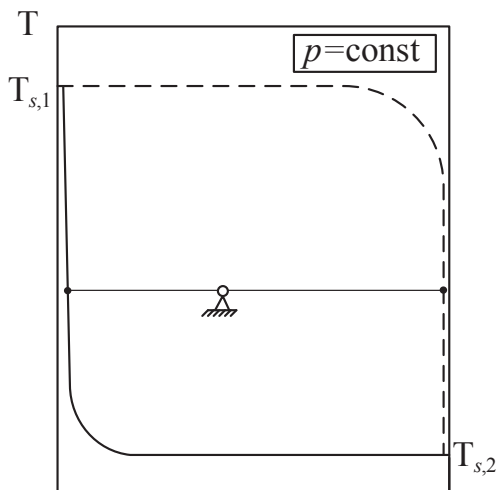


Рис. 5.17. Фазовая диаграмма жидкость-пар при большом различии летучестей компонентов

Пусть при заданной температуре летучесть второго компонента много больше, чем первого, как в случае азот-вода. Вспомним, что летучесть конденсированной фазы практически равна давлению ее насыщенного пара $p_{\text{нас}}$. Для идеального раствора

$$p = p_1 + p_2 = (1 - m_{2,\text{ж}})p_{\text{нас},1} + m_{2,\text{ж}}p_{\text{нас},2},$$

откуда

$$m_{2,\text{ж}} = (p - p_{\text{нас},1}) / (p_{\text{нас},2} - p_{\text{нас},1}).$$

Т. к. при всех температурах $p_{\text{нас},1} \ll p_{\text{нас},2}$, то можно пренебречь величиной $p_{\text{нас},1}$ в знаменателе, записав $m_{2,\text{ж}} \cong (p - p_{\text{нас},1}) / p_{\text{нас},2}$. Выберем несколько значений T . Когда $T = T_{s,1}$, $p_{\text{нас},1} = p$ и $m_{2,\text{ж}} = 0$: получим точку на левой оси ординат. Пока $T \gg T_{s,2}$, $p_{\text{нас},2} \gg p$ и $m_{2,\text{ж}} \cong 0$. Наконец, при $T = T_{s,2}$, $p_{\text{нас},2} = p$ и $m_{2,\text{ж}} = 1$ — точка на правой оси ординат. На основании этого строим сплошную линию на диаграмме (рис. 5.17), дающую зависимость концентрации второго (легкокипящего) компонента в жидкой фазе от температуры.

Из условия термодинамического равновесия растворов парциальное давление компонента в паре $p_2 = m_{2,\text{п}}p$ равно давлению его насыщенного пара над жидким раствором $m_{2,\text{ж}}p_{\text{нас},2}$ (для идеального раствора): $m_{2,\text{п}}p = m_{2,\text{ж}}p_{\text{нас},2}$. Подставляя полученное выше приближенное значение $m_{2,\text{ж}}$, получим $m_{2,\text{п}} \cong \frac{p_{\text{нас},2}}{p} \cdot \frac{p - p_{\text{нас},1}}{p_{\text{нас},2}} \cong 1 - \frac{p_{\text{нас},1}}{p}$.

При $T = T_{s,1}$, $p_{\text{нас},1} = p$ и $m_{2,\text{п}} = 0$ — точка на оси ординат. При всех температурах $T \ll T_{s,1}$, $p_{\text{нас},1} \ll p$ и $m_{2,\text{п}} \cong 1$. На основании этого строим пунктирную линию, дающую зависимость концентрации второго компонента в паре от температуры сосуществующих фаз. Получается, что линия $m_{2,\text{п}}$ в широком диапазоне температур почти сливается с осью $m_2 = 1$, а линия $m_{2,\text{ж}}$ — с осью $m_2 = 0$. Это значит, что при всех температурах $T < T_{s,1}$ в газообразном азоте содержится довольно мало водяного пара, а в воде — мало азота, если не говорить о температурах, близких к $T_{s,1}$ и $T_{s,2}$, где линии существенно отклоняются от вертикали (не будем усложнять рассуждение тем фактом, что при $T < 273$ К вода превратится в лед, растворимость азота в котором еще хуже).

Из сказанного ясно, что если $T_{s,1}$ и $T_{s,2}$ существенно различаются, то в диапазоне температур $T_{s,2} < T < T_{s,1}$ смесь хорошо разделяется: выкипает (испаряется) практически только один легколетучий компонент, а в жидкой фазе остается менее летучий.

Все сказанное относится и к диаграмме плавкости. Из раствора вымерзает практически один менее летучий компонент, а более летучий остается в жидком виде.

5.8.1. Растворимость газа в жидкости или твердом теле

Выше уже говорилось, что фазовую диаграмму можно рассматривать как диаграмму взаимной растворимости фаз: верхняя кривая (в диаграмме $p = \text{const}$) — жидкости в паре, нижняя — пара (газа) в жидкости (например, азота в воде при $t = 20^\circ \text{C}$).

Пусть первый компонент — жидкость, а второй — газ. В равновесии летучесть компонента в газообразном растворе равняется его летучести в жидком растворе: $\bar{f}_{2,п} = \bar{f}_{2,ж}$. Но $\bar{f}_{2,ж} = m_{2,ж} f_{s,2} \gamma_2$, следовательно, $m_{2,ж} = \bar{f}_{2,п} / (f_{s,2} \gamma_2)$. При давлении p_2 газа (пара), существенно меньшем давления его насыщения $p_{s,2}$ при данной температуре, газ можно считать идеальным, т. е. $\bar{f}_{2,п} = p_2$. Обозначив $\bar{f}_{s,2} \cdot \gamma_2 = K_2(p, T)$, получим закон Генри

$$m_{2,ж} = \frac{p_2}{K_2(p, T)}, \quad (5.35)$$

в котором коэффициент K , зависящий от температуры (и в меньшей степени от давления), называется коэффициентом Генри. Обычно закон Генри формулируют следующим образом: количество газа, которое может раствориться в конденсированной фазе, пропорционально давлению данного газа. По смыслу вывода p_2 — это парциальное давление растворяемого газа. Если же конденсированная фаза находится в контакте только с этим газом, то под p_2 понимается давление в системе, т. к. давление пара конденсированной фазы обычно ничтожно.

Строго говоря, закон Генри справедлив только для бесконечно разбавленных растворов, поскольку коэффициент K_2 может зависеть от состава раствора (через $\gamma_2 = f(m_{2,ж})$). Для растворов неполярных веществ и неэлектролитов этот закон справедлив до $m = 10^{-3}$, для растворов сильно полярных веществ (в том числе — водных) и электроли-

тов — до $m = 10^{-6}$. За этими пределами растворимость газов продолжает расти с увеличением их давления, но медленнее, т. к. коэффициент K_2 увеличивается. Понятно, что для идеальных растворов, у которых $\gamma = 1$, он справедлив при всех концентрациях: $m_{2,ж} \cong p_2 / p_{s,2}$, где $p_{s,2}$ — давление насыщения растворяемого газа при данной температуре.

Как зависит растворимость газов в жидкости от температуры? Для простоты проанализируем ее на примере идеального раствора. При температуре кипения жидкости (первого компонента) $p_{s,1} = p$, в результате $m_{2,ж} = p_2 / p_{s,2} = (p - p_{s,1}) / p_{s,2} = 0$. Следовательно, растворимость газов в жидкости уменьшается с увеличением температуры и становится равной нулю при температуре кипения чистой жидкости. Поэтому деаэрацию воды в котельных ведут, нагревая ее до температуры кипения. Зависимость растворимости газов в жидкостях при закритическом давлении сложнее, т. к. там уже нет фазовых переходов.

Из $m_{2,ж} = p_2 / p_{s,2}$ следует, что растворимость газа тем меньше, чем больше давление его насыщения при данной температуре, т. е. чем ниже температура кипения при атмосферном давлении, а значит, чем более летуч газ (конечно, если нет подобия химического средства между молекулами газа и жидкости — растворителя, когда $\gamma < 1$). Таким образом $m_{2,ж} \uparrow$, если $t_{ж} \downarrow$, $p_2 \uparrow$, $t_{s,2} \uparrow$ (или больше критическая температура газа).

Все сказанное справедливо и для растворения газов в твердых телах, только в них диффузия идет медленнее, поэтому для достижения равновесия нужно большее время. Впрочем, и в жидкостях диффузия газа протекает с конечной (не очень большой) скоростью, поэтому в деаэраторах стараются сильнее диспергировать воду и обеспечивают достаточное время ее пребывания. В целом растворимость газов в твердых телах хуже, чем в жидкостях.

5.8.2. Растворимость жидкостей и твердых тел в газах (парах)

Растворение жидкости или твердого вещества в газе (или паре) другого вещества фактически есть испарение или сублимация. В объеме газа содержится насыщенный пар растворяющейся жидкости или твердого вещества. При небольшом давлении p мольная доля этого пара $m_{2,п} = p_{s,2} / p$, где $p_{s,2}$ — давление насыщенного пара жидкости или твердого тела при данной температуре. С увеличением давления p газа при

той же температуре величина $p_{s,2}$ остается практически постоянной, поэтому относительная концентрация $m_{2,п}$ уменьшается. При этом абсолютная концентрация паров в единице объема не меняется, уменьшается лишь отношение их массы к массе газа в единице объема.

Однако, при очень большом давлении газа начинает сказываться его влияние на давление насыщенного пара (см. § 6.2), причем небольшому относительному увеличению давления p (например от 100 до 200 МПа — всего в 2 раза) соответствует большое увеличение давления насыщения $p_{нас,2}$. В этой области с ростом давления абсолютная концентрация растворенного вещества увеличивается.

В § 5.2 была получена формула (5.8): $\ln \frac{p_{нас}}{p_s} \cong \frac{v_k (p - p_s)}{RT}$, откуда

$$m_{2,п} = \frac{p_{нас,2}}{p} = \frac{p_{s,2}}{p} \exp \left[\frac{v_k (p - p_{s,2})}{RT} \right].$$

Логарифмируя, получим уравнение Гиббса — Дальтона:

$$\ln m_{2,п} = \ln \frac{p_{s,2}}{p} + (p - p_{s,2}) \frac{v_{2,к}}{RT}. \quad (5.36)$$

Здесь $v_{2,к}$ — удельный объем растворяемой конденсированной фазы.

При относительно небольшом давлении p превалирует первый член в правой части: мольная доля растворенного вещества уменьшается с ростом давления. При больших давлениях превалирует второй член. В области сверхвысоких давлений растворимость твердых и жидких веществ в паре увеличивается с ростом давления. Ясно, что она сильно увеличивается и с ростом температуры, т. к. при этом увеличивается $p_{s,2}$. Это имеет огромное значение для современных парогенераторов в связи с уносом паром из барабана растворенных солей, содержащихся в котловой воде. Откладываясь в проточной части турбины в процессе охлаждения пара, они нарушают ее работу. В топках котлов даже при атмосферном давлении, но высокой температуре, в продуктах сгорания растворяются низкокипящие щелочные и ванадиевые (при сжигании мазута) соединения, покрывая затем поверхности нагрева. Наконец, в поршневых компрессорах сверхвысокого давления, в которые вводится масло для лучшего скольжения поршня в цилиндре, это масло растворяется в сжимаемом газе, что вызывает ряд неприятностей.

Цинк, температура кипения которого равна 906 °С, начинает испаряться («растворяться в воздухе») при значительно более низкой темпе-

ратуре, но его пары мгновенно реагируют с кислородом, образуя твердые наночастицы ZnO . Они очень вредны для здоровья людей, поэтому нельзя нагревать оцинкованные изделия до высокой температуры.

Уравнение (5.36) дает лишь правильную качественную зависимость растворимости от давления. Обычно при очень высоких давлениях даже газовые растворы становятся не идеальными, а газы тем более нельзя считать идеальными, как это предполагалось в формуле (5.36). Сказывается и уменьшение удельного объема v_k конденсированной фазы. На практике пользуются опытными данными.

5.8.3. Растворимость твердых тел в жидкостях (зависимость температуры фазовых переходов от концентрации растворенного вещества)

Жидкие, а тем более твердые растворы, бывают, как правило, неидеальными, поэтому в области достаточно больших концентраций растворенного вещества какие-либо общие закономерности, пригодные для расчетов, отсутствуют. Но в бесконечно разбавленном растворе растворитель ведет себя, как в идеальном. Анализ таких растворов позволяет сделать ряд важных выводов.

Вспомним диаграмму плавкости для случая, когда компоненты в твердом виде нерастворимы друг в друге (см. рис. 5.18), а в жидком растворимы (например, H_2O (m_1) и NaCl (m_2), для которых диаграмма приведена на рис. 5.5, б). Линия 1 (со стрелками) показывает охлаждение жидкого раствора (рассола). В точке 1'' из раствора выпадают первые кристаллы чистого компонента (точка 1 на оси ординат).

При $m_1 \rightarrow 1$ растворитель ведет себя, как в идеальном растворе и температура плавления раствора в пределе равна температуре плавления чистого растворителя $T_{\text{пл},1}$. Напишем для него уравнение Шредера и несколько преобразуем его:

$$\left(\frac{\partial \ln m_1}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta I_{\text{пл},1}}{RT^2} = \frac{\partial \ln(1 - m_2)}{\partial T} = -\frac{1}{1 - m_2} \cdot \frac{\partial m_2}{\partial T} \cong -\frac{\partial m_2}{\partial T}, \quad (5.37)$$

поскольку в бесконечно разбавленном растворе $m_2 \ll 1$.

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial m_2} \right)_p = -\frac{RT_{\text{пл},1}^2}{\Delta I_{\text{пл},1}}, \quad (5.38)$$

$\Delta I_{\text{пл}} = I_1'' - I_1' > 0$ (уравнение (5.19)). Значит, с увеличением концентрации растворенного вещества температура, при которой появляются первые кристаллы растворителя, уменьшается. Правая часть уравнения (5.38) называется криоскопической постоянной. Она является характеристикой растворителя. Для воды, например, при $T = 273 \text{ К}$ ($\tilde{Q}_{\text{пл}} = -\Delta I_{\text{пл}} = 6012 \text{ кДж/кмоль}$) она равна 103 К . Это значит, что растворение в одном моле воды, например $0,01$ моля любого вещества (недиссоциирующего), снизит температуру замерзания на $103 \cdot 0,01 \approx 1^\circ \text{С}$.

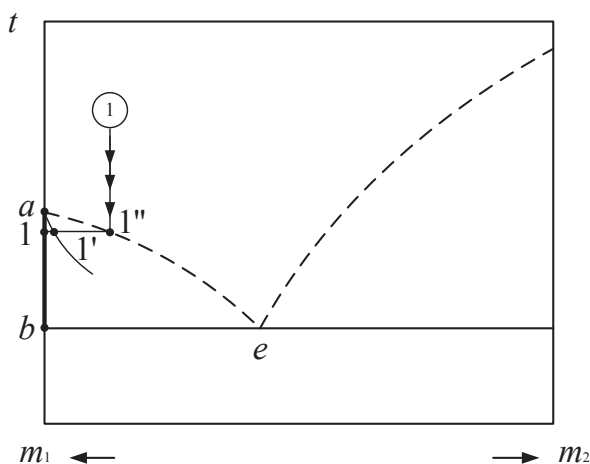


Рис. 5.18. Фрагмент диаграммы плавкости при $p = \text{const}$

С увеличением мольной доли m_2 растворенного вещества производная $(\partial T / \partial m_2)_p$ по абсолютной величине увеличивается, что вытекает из формулы (5.37) при $m_2 \neq 0$ и четко следует из диаграммы плавкости. Как видно из диаграммы $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ (рис. 5.5, б), криоскопический эффект достаточно велик. Температура затвердевания эвтектики $\text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2$ еще ниже — она равна минус 50°С .

Все рассуждения остаются в силе и для того случая, когда твердые компоненты растворимы друг в друге: в этом случае выпадают кристаллы не чистого компонента, а твердого раствора, состав которых характеризуется точкой $1'$, лежащей на сплошной линии (рис. 5.18), дающей состав твердой фазы в этом случае.

Аналогичное уравнение можно вывести и для случая, когда жидкость с растворенным в ней веществом, мольная доля которого рав-

на m_2 , находится в равновесии со своим насыщенным паром при температуре $T_{s,1}$. В этом случае энтальпия жидкости в растворе \bar{I} меньше энтальпии ее пара, т. е. разность $\Delta I_{s,1} = \bar{I}_1 - I_1$ отрицательная.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial m_2} \right)_p = - \frac{R(T_{s,1})^2}{\Delta I_{s,1}}. \quad (5.39)$$

Поэтому правая часть уравнения положительная. Следовательно, температура кипения раствора увеличивается с увеличением концентрации растворенного нелетучего вещества.

Правая часть уравнения (5.39) называется эбуллиоскопической постоянной. Для воды при $T = 373$ К (теплота парообразования $I'' - I' = 2256,5 \cdot 18 = 40617$ кДж/кмоль). Из рис. 5.5, б видно, что концентрированный раствор поваренной соли NaCl в воде при $p = 1$ атм кипит при температуре $108,7^\circ\text{C}$ (попутно заметим, что при растворении в воде NaCl диссоциирует на ионы. В этом случае формула (5.39) верна лишь качественно).

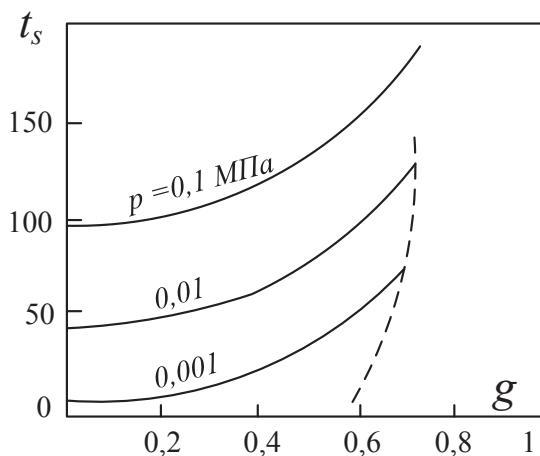


Рис. 5.19. Зависимость температуры t_s кипения раствора LiBr в воде от его массовой концентрации g

На рис. 5.19 приведена зависимость температуры кипения раствора бромистого лития в воде от его массовой концентрации g (кг LiBr на кг раствора) при разных давлениях. Пунктирная линия показывает предел растворимости. Практически все абсорбционные теплонасосные установки в мире в настоящее время работают на растворе бромистого лития.

Вопросы к главе 5

1. Чему равно число термодинамических степеней свободы в однокомпонентной системе при двух общих для системы параметрах (например, давления и температуры)?
2. Какими характеристиками обладают фазовые переходы первого рода?
3. В чем различия между теплотой сублимации и теплотой фазового перехода?
4. От какого параметра зависит растворимость одного компонента в другом.
5. Что такое бинарная система?
6. Каким качеством обладают компоненты, образующие растворы с положительным отклонением?
7. Какому значению равен тепловой эффект образования идеального раствора из компонентов, находящихся в том же состоянии, что и раствор?
8. Что влияет на состав пара над двумя нерастворимыми жидкостями?
9. Какое соотношение жидкостей называется эвтектическим?
10. От чего зависит теплота растворения жидких растворов?
11. Какое значение принимает температура плавления смеси взаимно нерастворимых твердых компонентов?
12. В чем суть первого закона Коновалова?
13. Что называется интегральным тепловым эффектом смешения?
14. Какие смеси называются азеотропными?
15. Какой метод используется при разделении смеси компонентов для выделения необходимого? Какой принцип позволяет осуществить более тонкое разделение?

Глава 6.

ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

6.1. Поверхностное натяжение и поверхностное давление

До сих пор, говоря о гетерогенной системе, мы не учитывали особых свойств поверхности раздела, считая, что внутренняя энергия U , энергии Гельмгольца F и Гиббса G системы равны сумме соответствующих величин для всех фаз. При этом каждую фазу мы считали однородной вплоть до самой поверхности и поэтому величины U , F , G и другие считали пропорциональными массе фазы. На самом деле это не совсем так. Чтобы понять это, разорвем на разрывной машине хрупкий стержень (хрупкий, чтобы не обсуждать проблемы выделения теплоты в процессе вязкого трения), совершив необходимую для этого работу. Как известно, механическая работа есть передача механической энергии от одного тела (в данном случае — разрывной машины) к другому (в данном случае стержню). Опыт показывает, что затраченная энергия аккумулируется, в основном, в поверхностных слоях образовавшихся обрывков, т. е., как говорят, затрачена на образование новой поверхности. Из рис. 6.1 видно, что работа, затраченная на размол кварца, прямо пропорциональна величине образовавшейся новой поверхности [14].

Дело в том, что после разрыва молекулярных связей при разрушении тела в поверхностном слое происходит перестройка связей поверхностных молекул или ионов с молекулами (ионами), находящимися в глубине тела, т. е., по сути, образуется слой, в котором межмолекулярные взаимодействия отличаются от таковых в глубине тела. Толщина этого слоя составляет порядка нескольких расстояний между молекулами (ионами), т. е. перестройка силового взаимодействия между молекулами распространяется на небольшую глубину, измеряемую десяти-

ми долями нанометра. Поэтому Гиббс предложил рассматривать поверхностный слой как отдельную поверхностную фазу, не имеющую толщины и обладающую термодинамическими свойствами, отличными от свойств объемного тела.

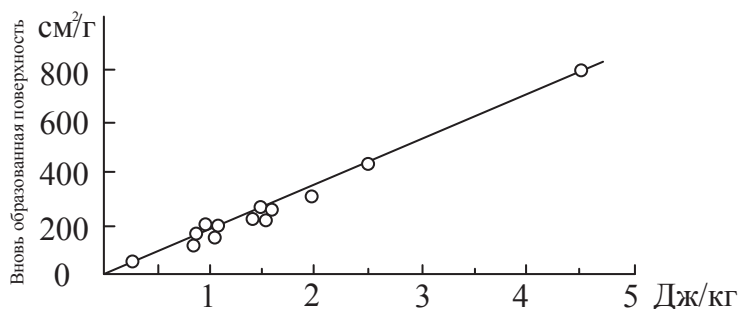


Рис. 6.1. Соотношение между работой дробления кварца и величиной вновь образованной поверхности

При плотном контакте двух различных тел их поверхностные молекулы взаимодействуют не только со «своими», но и с «чужими» молекулами, поэтому свойства такого поверхностного слоя зависят от свойств обоих контактирующих тел. В справочниках часто приводят свойства поверхностного слоя какого-то вещества в вакууме, но надо иметь в виду, что это — теоретическая абстракция, т. к. вещество не может существовать в равновесии с абсолютным вакуумом, оно должно в нем испаряться, т. е. может существовать в равновесии только со своим насыщенным паром. Однако, давление насыщенного пара, например, железа при обычных температурах и, соответственно, скорость испарения столь малы, что пар не оказывает влияния на свойства поверхностного слоя. Влияние газов обычно тоже мало, если они имеют плотность на 3 порядка меньшую, чем плотность жидкостей и твердых тел.

Иногда писали, что поверхностные молекулы, из-за освободившихся после образования связей, сильнее притягиваются глубинными молекулами и поэтому твердые тела находятся под большим давлением, чем, например, окружающий их газ. Это — неверно, т. к. действие равно противодействию, и глубинные молекулы притягивают поверхностные с той же силой, как и те их. Это, так сказать, их внутренние «разборки», поэтому давление двух контактирующих фаз при плоской поверхности их раздела одинаково. Влияние искривленной поверхности будет описано далее.

Так как величина поверхности растет пропорционально квадрату размеров тела, а его объем — пропорционально кубу, то для крупных тел, энергией поверхностной фазы, в сумме энергий соприкасающихся фаз, можно пренебречь. Если же вещество находится в мелкодробленном состоянии, то такая система обладает развитой поверхностью, и тут уже энергией поверхностной фазы пренебрегать нельзя. Это особенно важно для анализа фазовых переходов и химических реакций в гетерогенных системах.

Если рассматривать фазы не очень малых размеров, значительно превышающих радиус межмолекулярного взаимодействия, имеющий порядок нанометров, то поверхностный слой конечной толщины можно заменить бесконечно тонким. Таким образом, кроме, скажем, энтропии S и объема V появляется еще один независимый экстенсивный параметр, определяющий состояние термодинамической системы — величина поверхности ω . Соответствующей ей обобщенной силой является поверхностное натяжение σ , произведение которого на $d\omega$ дает работу, необходимую для увеличения поверхности на $d\omega$ (так же как $p dV$ дает работу расширения тела, а $T dS$ — количество подведенной к нему теплоты). По смыслу сказанного, величина σ представляет собой поверхностную энергию, приходящуюся на единицу поверхности раздела двух фаз и измеряемую в Дж/м². Поскольку 1 Дж = 1 Н·м, величину σ чаще указывают в Н/м и определяют как силу, приходящуюся на единицу линии раздела двух фаз. Это определение требует некоторых пояснений.

Создадим мыльную пленку в системе из рамки и не связанной с ней легкой палочкой массой M (см. рис. 6.2). Следовательно, одной фазой будет пленка, второй — воздух. Если палочка (соломинка) будет слишком легкой, пленка потянет ее вверх. Тянущая сила и есть сила поверхностного натяжения. Ее можно измерить, подобрав палочку, вес которой уравнивает тянущую силу. Тогда $2\sigma = Mg/l$ (поскольку поверхностное натяжение действует с обеих сторон пленки).

Казалось бы, поверхностную энергию можно рассчитать, зная разрывное усилие и величину образовавшихся при разрыве поверхностей, однако это не так просто сделать из-за влияния концентраторов напряжения на разрывное усилие. В 1923 г. А. И. Иоффе произвел классический опыт. Он вырезал из кристалла каменной соли два одинаковых стержня и сразу же измерил прочность у одного из них. Она оказалась равной 50 кПа. Другой стержень перед измерением прочности

он на некоторое время погрузил в воду: стержень разрушился при нагрузке 16 МПа. Из-за ликвидации микротрещин и других концентраторов напряжения при растворении поверхностного слоя прочность стержня увеличилась в 320 раз [13]!

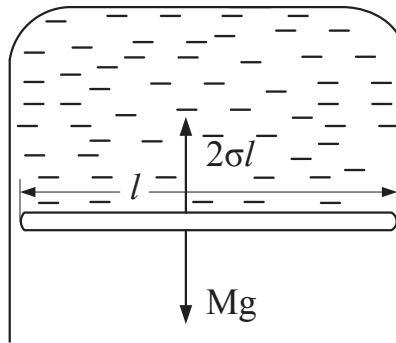


Рис. 6.2. Иллюстрация способа определения силы поверхностного натяжения

Обратим внимание, что поверхностное натяжение стремится сократить величину поверхности пленки (поэтому его и назвали натяжением), т. е. величины σ и $d\omega$ имеют разные знаки. В термодинамике положительной считается работа, совершаемая системой против внешних сил, следовательно, работа, совершаемая внешними силами по увеличению поверхности раздела фаз, является отрицательной: $\delta W_\omega = -\sigma d\omega$. «Налейте в хорошо вымытую тарелку чистой воды и набросайте на ее поверхность несколько спичек. Если теперь в промежутке между спичками коснуться кусочком сахара, то спички подплывают к сахару поближе. Но стоит коснуться поверхности кусочком мыла, как спички разбегаются во все стороны» [13]. Раствор мыла (любого ПАВ) имеет меньшее поверхностное натяжение, чем чистая вода, поэтому вода «тянет» на себя мыльный раствор. Поверхностное натяжение раствора сахара, наоборот, больше, чем чистой воды.

Рассмотрим равновесие системы из двух фаз, разделенных поверхностью, при $T, V = \text{const}$. Для ее анализа удобнее воспользоваться энергией Гельмгольца $F = U - TS$. Соответственно, для каждой объемной фазы $dF = dU - TdS - SdT$. Из первого и второго законов термодинамики следует, что при отсутствии немеханических сил $TdS = dU + pdV$. Подставляя выражение для TdS в предыдущую формулу, найдем: $dF = -pdV - SdT$. При постоянной температуре изменение энергии Гельмгольца каждой объемной фазы $dF = -pdV$.

При наличии поверхностной фазы изменение энергии Гельмгольца складывается из ее изменений для трех фаз: $dF = dF' + dF'' + dF_\omega$. Работа поверхностного натяжения равна убыли энергии Гельмгольца поверхностной фазы $dF_\omega = \sigma d\omega$, следовательно, $dF = dF' + dF'' + \sigma d\omega$.

Изменение энергии Гельмгольца каждой объемной фазы при $T = \text{const}$ равно, соответственно, $-p'dV'$ и $-p''dV''$. При $V = V' + V'' = \text{const}$ $dV' = -dV''$. Примем для определенности, что $dV' > 0$, а $dV'' < 0$, т. е. положительной будем считать производную $d\omega/dV'$: поверхность раздела увеличивается при увеличении объема жидкой фазы, т. е. радиуса r жидкой капли. Для термодинамически равновесной системы $-p'dV' - p''dV'' + \sigma d\omega = 0$. Поделив на dV' , получим с учетом $dV'' = -dV'$:

$$\sigma \frac{d\omega}{dV'} + p'' = p'. \quad (6.1)$$

Величина $\frac{d\omega}{dV'}$ определяется кривизной поверхности раздела фаз.

Для первой фазы в виде сферы с радиусом r

$$\frac{\partial \omega}{\partial V'} = \frac{d(4\pi r^2)}{d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)} = \frac{2}{r}. \quad (6.2)$$

По смыслу вывода уравнений (6.1) и (6.2) положительным радиус считается в том случае, когда поверхность ω увеличивается в связи с увеличением объема фазы V' . Для системы вода — пар, например, положительным считается радиус капли, а радиус пузырька — отрицательным.

Для сферической капли получаем формулу Лапласа:

$$p' = p'' + \frac{2\sigma}{r}. \quad (6.3)$$

В двух равновесных фазах, разделенных криволинейной поверхностью, давления различны. В системе пар — вода это различие становится заметным при $r < 10^{-3} \div 10^{-4}$ см.

Формула Лапласа уже встречалась в курсе «Тепломассообмен» при описании процесса кипения жидкости.

Следовательно, на поверхности раздела двух фаз существует скачок давления, равный $\frac{2\sigma}{r}$. Это — поверхностное давление, или давление

Лапласа. Давление внутри капли больше, чем давление равновесного с ней насыщенного пара; аналогично, давление внутри пузырька больше, чем в окружающей жидкости (или, наоборот, в жидкости меньше, чем в паре) на ту же величину. Когда $r \rightarrow \infty$, то $p'' = p' = p_s$: давление в обеих фазах одинаково и равно давлению насыщенного пара над плоской поверхностью раздела, соответствующему данной температуре.

6.2. Давление насыщенного пара над искривленной поверхностью

Рассматривая равновесие капли с насыщенным паром, лапласово давление можно считать добавкой к внешнему давлению p_s , которое имеет окружающий каплю пар. Следовательно, на каплю действует давление $p = p_s + \frac{2\sigma}{r}$. Полагая, что пар находится в идеально-газовом состоянии, а жидкость несжимаема, получим, используя формулу (5.8),

$$p_{\text{нас}} = p_s \exp \left[\frac{v'}{RT} \cdot \frac{2\sigma}{r} \right]. \quad (6.4)$$

Эту формулу Кельвин получил в 1871 г.

Давление насыщенного пара над поверхностью жидкой капли больше, чем над плоской поверхностью. Если поверхность жидкости вогнутая, как в паровом пузыре, то радиус r — отрицателен. Поэтому над вогнутой поверхностью жидкости давление насыщенного пара меньше, чем над плоской. Физически это понятно: молекулы, расположенные на вогнутой поверхности, сильнее притягивают молекулу пара, т. к. в среднем они «ближе» к ней (см. рис. 6.3), чем молекулы плоской поверхности. Ясно, что влияние кривизны поверхности раздела заметно лишь тогда, когда радиус кривизны сравним с дальностью действия межмолекулярных сил. Например, для воды при 20 °С на границе с ее насыщенным паром $\sigma = 7,33 \cdot 10^{-2}$ Н/м (в скобках заметим, что σ зависит от r , но это заметно при очень маленьких значениях r). Для выпуклой поверхности расчет по формуле (6.4) дает:

r , нм	0,36	1,02	3,01	10,2	107
$p_{\text{нас}}/p_s$	20	2,85	1,43	1,11	1,01
Число молекул в капле	~6	10^2	$5 \cdot 10^3$	10^5	10^8

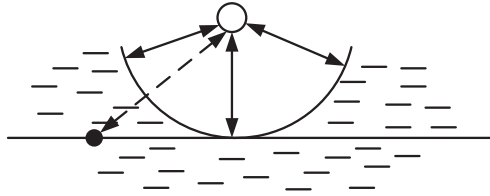


Рис. 6.3. Влияние вогнутой поверхности

Для вогнутой поверхности цифры во второй строке дают отношения $p_s/p_{\text{нас}}$. Число молекул в капле воды $n = 6 \cdot 10^{26} \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho'}{\mu}$, где $6 \cdot 10^{26}$ — число молекул в кмоле [15], ρ' — плотность воды, $\mu = 18$ кг/кмоль — молекулярная масса воды.

Известно, что все термодинамические законы справедливы лишь для систем, состоящих из очень большого числа частиц. Следовательно, формулу (6.4) для жидкой капли воды можно с известной ошибкой применять для частиц не мельче 1–3 нанометров, а для паровых пузырей в воде ($\rho'' \cong 10^{-3} \rho'$) — для радиуса кривизны, составляющего десятки нанометров и более. Но в этом случае отношение $p_{\text{нас}}/p_s$ уже мало отличается от единицы.

В соответствии с полуэмпирической формулой Бачинского (1921 г.) $\sigma_{\text{ж-п}} = c (\rho' - \rho'')$. Для каждой жидкости константа c имеет свое значение. С увеличением температуры насыщенного пара его плотность ρ'' увеличивается (из-за соответствующего увеличения давления насыщения), поверхностное натяжение уменьшается, что уменьшает влияние кривизны поверхности на давление насыщения.

6.3. Смачиваемость, капиллярный эффект

Рассмотрим ситуацию у внутренней стенки капилляра радиусом R , частично заполненного жидкостью (см. рис. 6.4). На границе соприкосновения поверхности жидкости с твердой стенкой действуют три силы поверхностного натяжения: между жидкостью и твердой стенкой $\sigma_{\text{т-ж}}$, между жидкостью и паром над ней $\sigma_{\text{ж-п}}$ и между паром и стенкой $\sigma_{\text{т-п}}$. Т. к. поверхность неподвижна, эти силы должны уравновешивать друг друга. Проекция их на вертикальную ось дает:

$$\sigma_{\text{т-п}} = \sigma_{\text{т-ж}} + \sigma_{\text{ж-п}} \cos \theta, \quad (6.5)$$

где θ — угол смачивания или краевого угол, величина которого определяется из уравнения (6.5)

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{т-п}} - \sigma_{\text{т-ж}}}{\sigma_{\text{ж-п}}}. \quad (6.6)$$

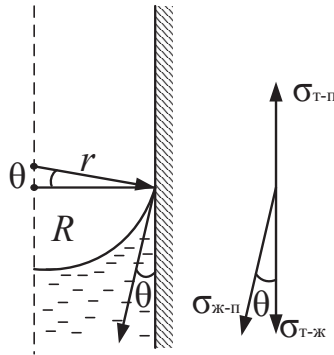


Рис. 6.4. Угол смачивания

Следовательно, в капилляре образуется мениск. В тонких круглых капиллярах его поверхность имеет сферическую форму, т. к. в противном случае в разных точках ее в соответствии с формулой Лапласа установилось бы разное давление. Радиус этой части сферы $r = R/\cos \theta$. Если $\sigma_{\text{т-п}} = \sigma_{\text{т-ж}}$, то $\cos \theta = 0$, $\theta = 90^\circ$ — мениск будет плоским; при $\theta < 90^\circ$, он вогнутый (что чаще всего и имеет место, в случае с водой), при $\theta > 90^\circ$ — выпуклый. При $\theta < 90^\circ$ жидкость называется смачивающей поверхность, при $\theta > 90^\circ$ — несмачивающей (см. рис. 6.5). Если стенки капилляра покрыты слоем воды (например, адсорбированной из объема капилляра, заполненного паром), баланс сил поверхностного натяжения по окружности мениска возможен лишь при $\theta = 0$ (рис. 6.5, в). В этом случае радиус полусферического мениска равен радиусу капилляра: $r = R$.

Рассчитаем высоту h , на которую поднимется жидкость силой поверхностного натяжения (в данном случае ее называют капиллярной силой). $\pi r^2 h \rho_{\text{ж}} = 2\pi r / \sigma_{\text{ж-п}}$, откуда $h = \frac{2\sigma_{\text{ж-п}}}{\rho_{\text{ж}} r}$. При $\sigma_{\text{ж-п}} = 7,33 \cdot 10^{-2} \text{ Н} \cdot \text{м}$,

$\rho_{\text{ж}} = 10^3 \text{ кг/м}^3$ и $r = 10^{-6} \text{ м}$ (один микрон) $h \cong 150 \text{ м}$. С помощью капиллярных сил вода поднимается к листьям самых высоких деревьев. Учет

капиллярных сил имеет огромное значение при расчете сушилок для сушки капиллярно-пористых тел.

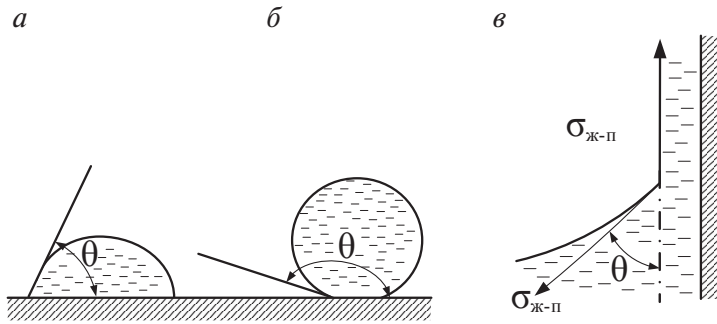


Рис. 6.5. Форма жидкой капли на поверхности:

a — смачивающей, *b* — несмачивающей; *в* — к расчету формы мениска на смоченной поверхности

Итак, подытожим сказанное.

1. В равновесной системе давление среды, окруженной оболочкой, выше, чем давление окружающей ее среды на величину давления Лапласа ($2\sigma/r$ для сферы). Для воды этот эффект становится заметным, когда радиус кривизны $r \leq 10^{-3} \div 10^{-4}$ см.

2. Давление насыщения над вогнутой поверхностью меньше, а над выпуклой больше, чем над плоской. Для воды этот эффект заметен при $r \leq 10^{-6} \div 10^{-7}$ см.

И, наконец, замечание по поводу практического использования полученных результатов. Состав поверхностной фазы отличается от состава обеих фаз, которые эта фаза разделяет. Как дальше увидим, поверхность охотно адсорбирует некоторые компоненты, содержащиеся в объемных фазах даже в небольших количествах. Поэтому поверхностное натяжение сильно зависит, в частности, от «чистоты» поверхности. Например, на поверхности металлических труб, прошедших механическую обработку, могут содержаться следы смазочного масла. Из-за этого трубы оказываются несмачиваемыми водой, но по истечении некоторого времени эксплуатации (иногда — нескольких суток!) вода смывает все отложения и они оказываются хорошо смачиваемыми. Это имеет большое значение, в частности, для работы конденсаторов паровых турбин, в которых на смачиваемых поверхностях происходит пленочная конденсация, а на несмачиваемых — более интенсивная капельная. Важно это и для расчета теплообменников глу-

бокой утилизации теплоты продуктов сгорания, на поверхности которых конденсируется водяной пар, содержащийся в этих продуктах. До сих пор точно не установлено какого типа конденсация имеет место в этих теплообменниках.

6.4. Роль поверхностного натяжения при образовании новой фазы. Зародыши

Изменение ΔG энергии Гиббса системы в термобаростате при образовании в паре капли жидкости $\Delta G = \Delta G_{об} + \Delta G_{пов}$. Изменение энергии Гиббса объемных фаз

$$\Delta G_{об} = (\mu_2 - \mu_1) M. \quad (6.7)$$

Здесь μ_2 и μ_1 — химические потенциалы образовавшейся (капли) и старой (пара) фаз, M — количество вещества в капле (в кмолях, если μ отнесены к кмолю, или в килограммах, если μ — химический потенциал на 1 кг). При $p, T = \text{const}$ работа внешних немеханических сил (в данном случае — поверхностного натяжения) в равновесном процессе равна убыли энергии Гиббса системы. Следовательно, для создания поверхности ω внешние (поверхностные) силы затратят работу $W_{пов} = -\sigma\omega = \Delta G_{пов}$. Соответственно, энергия Гиббса поверхностной фазы увеличится при образовании капли на $\Delta G_{пов} = \sigma\omega$.

Поверхность сферической капли $\omega = 4\pi r^2$. Масса ее $M = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{v_2}$, где v_2 — удельный объем жидкости. Следовательно,

$$\Delta G = \frac{4\pi}{3} (\mu_2 - \mu_1) \frac{r^3}{v_2} + 4\pi r^2 \sigma. \quad (6.8)$$

Рассмотрим два случая:

1. $\mu_2 > \mu_1$. При увеличении радиуса капли энергия Гиббса системы увеличивается, т. е. образование новой фазы невозможно, поскольку при стремлении системы к равновесию она должна уменьшаться. Если каплю внести в пар (или она возникнет в нем из-за флуктуаций), то она испарится, чтобы уменьшить энергию Гиббса системы.

2. $\mu_2 < \mu_1$. Первый член отрицательный, второй — положительный. Пока радиус капли мал, первый член мал по сравнению со вторым (рис. 6.6): с увеличением радиуса r величина ΔG увеличивается. Если по каким-то причинам в паре появится капля с $r < r_k$, она испарится. Начиная с определенного радиуса r_k увеличение абсолютной величины отрицательного члена превалирует над увеличением положительного: величина ΔG начинает уменьшаться. Если в паре появится капля (зародыш), радиус которой превышает r_k , то она будет расти, поскольку при этом энергия Гиббса системы будет уменьшаться.

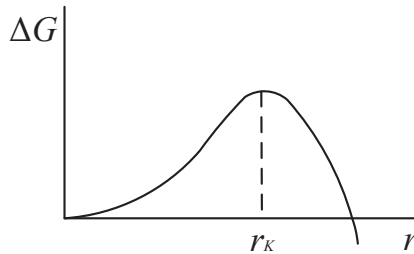


Рис. 6.6. Изменение энергии Гиббса ΔG системы с увеличением радиуса капли r в соответствии с уравнением (6.8)

Критический радиус зародыша, соответствующий максимуму на кривой $\Delta G(r)$, найдем из соотношения:

$$\left. \frac{d\Delta G}{dr} \right|_{r=r_k} = 4\pi(\mu_2 - \mu_1) \frac{r_k^2}{V_2} + 8\pi r_k \sigma = 0; \quad r_k = \frac{2\sigma V_2}{\mu_1 - \mu_2}. \quad (6.9)$$

Напомним, что химический потенциал пара $\mu_1 = \mu_0(T) + RT \ln p$, где p — давление пара, а для жидкости $\mu_2 = \mu_0(T) + RT \ln p_s$, где p_s — давление насыщенного пара над плоской поверхностью раздела его с жидкостью при данной температуре. Если пар и капля с радиусом $r \geq r_k$ в нем имеют одинаковую температуру, то конденсация на ее поверхности возможна лишь, когда $p > p_s$, т. е. пар должен находиться в метастабильном (переохлажденном) состоянии по сравнению с температурой насыщения, соответствующей его давлению p .

Аналогично можно показать, что паровой пузырек тоже может расти, только если его радиус превышает определенное критическое значение, причем жидкость должна быть перегрета по сравнению с температурой кипения, соответствующей ее давлению, т. е. тоже должна быть в метастабильном состоянии.

Следовательно, конденсация возможна только в переохлажденном паре, а кипение — только в перегретой жидкости, причем в обоих случаях процесс может идти при наличии зародышей, размер которых превышает критический. Чем больше переохлаждение пара или перегрев жидкости, тем меньшие частицы могут служить зародышами.

В чистых веществах зародыши появляются в результате флуктуаций плотности. Так как вероятность появления флуктуации данного размера увеличивается с увеличением размера сосуда и времени, то среднее время ожидания способного к росту зародыша тем меньше, чем больше объем среды и меньше разность потенциалов $\mu_1 - \mu_2$. При давлении 0,1 МПа можно кратковременно перегреть дистиллированную воду до 300 °С.

В реальных условиях зародышами служат инородные частички, шероховатость стенок сосуда и другие неоднородности. Из уравнения (6.9) видно, что чем больше разность $\mu_1 - \mu_2$, т. е. переохлаждение пара или перегрев жидкости, тем меньше r_k , т. е. меньше размер неоднородностей, способных служить зародышами. На этом принципе основана работа камеры Вильсона и пузырьковых камер для наблюдения за движением элементарных частиц. Пролетающие через них частицы ионизируют молекулы вдоль своего пути, а образовавшиеся заряженные ионы являются зародышами. В результате остается след из пузырьков пара (в пузырьковой камере) или капелек тумана (в камере Вильсона). В пузырьковой камере, заполненной жидкостью, давление резко сбрасывают перед самым появлением элементарной частицы, поскольку в метастабильном состоянии жидкость долго находиться не может — вскипит спонтанно. В камере Вильсона, наоборот, в нужный момент резко увеличивают давление пара.

Ситуация, аналогичная конденсации, имеет место и при выпадении в осадок твердого компонента, растворенного в жидкости. При его концентрации, равной предельной растворимости, его химические потенциалы в растворе и в свободном состоянии равны. Для его выпадения из раствора нужно, чтобы раствор был пересыщенным. Но этого мало. Для образования твердого вещества нужны зародыши, размер которых превышает критический.

В выпарных аппаратах, паровых и водогрейных котлах и других теплообменниках серьезной проблемой является отложение солей на поверхностях нагрева (образование накипи). Наиболее распространенным накипеобразователем является растворенный в воде CaCO_3 .

В растворе эта соль содержится в виде ионов Ca^{+2} и CO_3^{2-} . Радикальным решением является удаление из раствора ионов Ca^{+2} , но это достаточно дорого. Зная механизм выпадения солей, часто можно решить проблему более дешевыми способами.

Накипь образуется на стенках теплообменников, потому что на них имеется большое количество центров кристаллизации (микрошероховатость, элементы окарины и коррозии и т. д.). В выпарных аппаратах для опреснения морской воды от накипеобразования избавляются путем добавления к воде центров кристаллизации (порошка того же CaCO_3 , размолотого до нужных размеров). Поскольку размеры этих частиц больше, чем большинства центров кристаллизации на станках, осадок выпадает на них при меньшем пересыщении раствора. Стенки остаются практически чистыми, а образующиеся в объеме воды частицы (шлам) улавливаются из воды в фильтрах.

В теплообменниках, водогрейных котлах и тепловых сетях образование накипи предотвращается путем добавления к воде комплексонов — солей достаточно сложной структуры (фосфонаты, акрилаты), которые адсорбируются на поверхностях центров кристаллизации, блокируя их, т. е. предотвращая образование на них кристаллов CaCO_3 . В этом случае ионы Ca^{+2} из воды не выводятся (вода остается жесткой), но они не могут выпадать на стенках, т. к. все центры кристаллизации заблокированы комплексонами. С экономической и санитарно-гигиенической точек зрения важно, что концентрация комплексонов в воде составляет обычно всего 3–6 мг/л, т. е. вода соответствует нормам питьевой. В настоящее время на рынке появились комплексоны (с добавкой цинка), которые блокируют центры коррозии железа под действием растворенного в воде кислорода (в поверхностных водах его содержание равно примерно 10 мг/л). Это особенно важно для мелких отопительных котлов и теплообменников, т. к. становится возможным эксплуатировать их без установки специальных деаэраторов (аппаратов для удаления кислорода из воды).

Имеющиеся на рынке комплексоны пока надежно «работают» до температуры 130–120 °С, при более высоких температурах они разлагаются. Поэтому для защиты испарительных поверхностей в паровых котлах, давление в которых чаще всего превышает 1,5 МПа (температура кипения выше 200 °С), их не применяют.

6.5. Влияние поверхностного давления на равновесие гетерогенных реакций

Рассмотрим равновесие химически реагирующей системы с учетом влияния кривизны поверхности раздела двух фаз, например реакцию образования сажи при разложении СО: $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$. Как известно, термодинамическая система находится в равновесии при $p, T = \text{const}$, при минимальном значении ее энергии Гиббса. Следовательно, $dG = dG_\Gamma + dG_{\text{TB}} + dG_\omega = 0$.

В нашем примере $dG_{\text{TB}} = \mu_c dM_c$, $dG_\Gamma = \mu_{\text{CO}_2} dM_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{CO}} dM_{\text{CO}}$, $dG_\omega = \sigma d\omega$. Для общего случая образования конденсированной фазы из газа

$$\mu_{\text{TB}} dM_{\text{TB}} + \sigma d\omega - \mu_\Gamma dM_\Gamma = 0. \quad (6.10)$$

Из стехиометрического уравнения реакции $\left| \frac{dM_{\text{TB}}}{v_{\text{TB}}} \right| = \left| \frac{dM_\Gamma}{v_\Gamma} \right|$ следует

$dM_\Gamma = \frac{v_\Gamma}{v_{\text{TB}}} dM_{\text{TB}}$. Здесь M_{TB} и M_Γ выражены в киломолях. Подставив величину dM_Γ в уравнение (6.10), получим

$$\mu_{\text{TB}} v_{\text{TB}} - \mu_\Gamma v_\Gamma + \sigma v_{\text{TB}} \frac{d\omega}{dM_{\text{TB}}} = 0. \quad (6.11)$$

Запишем химические потенциалы через летучести f_k компонентов: $\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln f_k$:

$$\mu_{\text{TB}}^0 v_{\text{TB}} - \mu_\Gamma^0 v_\Gamma + v_{\text{TB}} RT \ln f_{\text{TB}} - v_\Gamma RT \ln \bar{f}_\Gamma + \sigma v_{\text{TB}} \frac{d\omega}{dM_{\text{TB}}} = 0. \quad (6.12)$$

По аналогии с уравнением (3.6) заменим в уравнении (6.12) $-\frac{\mu_{\text{TB}}^0 v_{\text{TB}} - \mu_\Gamma^0 v_\Gamma}{RT}$ на $\ln K_p$.

Тогда получим: $\ln K_p = v_{\text{TB}} \ln f_{\text{TB}} - v_\Gamma \ln \bar{f}_\Gamma + \frac{v_{\text{TB}} \sigma}{RT} \frac{d\omega}{dM_{\text{TB}}}$.

Запишем $\frac{v_{\text{TB}} \sigma}{RT} \frac{d\omega}{dM_{\text{TB}}}$ в виде $v_{\text{TB}} \left[\ln \exp \left(\frac{\sigma}{RT} \frac{d\omega}{dM_{\text{TB}}} \right) \right]$ и обозначим

$f_{\text{TB}} \exp \left(\frac{\sigma}{RT} \frac{d\omega}{dM_{\text{TB}}} \right) = f_{\text{TB}, \omega}$. Величина $f_{\text{TB}, \omega}$ является, по сути, летучестью

конденсированной (твердой) фазы с учетом кривизны поверхности раздела между этой фазой и газом. С учетом сказанного

$$\frac{f_{\text{TB},\omega}^{\text{vTB}}}{f_{\Gamma}^{\text{v}\Gamma}} = K_p. \quad (6.13)$$

Перейдем к активностям a_k . Активность идеального газа численно равна его летучести, которая, в свою очередь, равна парциальному давлению газа, выраженному в физических атмосферах. Летучесть твердого тела запишем в виде $f_{\text{TB},\omega} = a_{\text{TB},\omega} f_{\text{TB}}^0$, где f_{TB}^0 — его летучесть в стандартном состоянии. Обозначив $K_p / f_{\text{TB}}^0 = K_a$, как это было сделано в § 3.3, окончательно запишем:

$$\frac{a_{\text{TB},\omega}^{\text{vTB}}}{p_{\Gamma}^{\text{v}\Gamma}} = K_a, \text{ где } a_{\text{TB},\omega} = \left(\frac{\sigma}{RT} \cdot \frac{d\omega}{dM_{\text{TB}}} \right). \quad (6.14)$$

Если считать частицу сферической, то $\frac{d\omega}{dM_{\text{TB}}} = \frac{8\pi r dr}{4\pi r^2 dr \rho_{\text{TB}}} = \frac{2}{r \rho_{\text{TB}}}$, тогда

$$a_{\text{TB},\omega} = \exp \left(\frac{2\sigma}{RT r \rho_{\text{TB}}} \right). \quad (6.15)$$

Плотность ρ_{TB} в этой формуле выражается в кмоль/м³, если $R = 8,314$ кДж/(кмоль · К).

Выражение для активности твердой фазы $a_{\text{T},\omega}$ написано в предположении, что при отсутствии поверхностных сил она равна единице.

Величина константы равновесия K_a зависит только от температуры и не зависит от кривизны поверхности. В общем случае можно записать с учетом знаков и стехиометрических коэффициентов, если в реакции участвуют несколько газообразных компонентов (в приведенном примере их два — СО и СО₂):

$$P a_{\text{TB},\omega}^{\text{vTB}} \cdot P p_{\Gamma}^{\text{v}\Gamma} = K_a. \quad (6.16)$$

Из формулы (6.15) видно, что активность мелкодисперсного материала выше, чем у того же материала в крупнодисперсном состоянии. Она всегда больше единицы и стремится к ней при $r \rightarrow \infty$, т. е. для плоской поверхности раздела фаз. Например, произведение константы равновесия реакции $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ $K = p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2}$ на активность a_c при $T = 1000$ К составляет у крупнокристаллического графита 2,13 атм, а у аморфного углерода (сажи) $K a_c = 2,62$ атм [16], т. е. активность ее

равна 1,23, если считать, что у крупнокристаллического графита $a_c = 1$.

Используем формулу (6.16) для анализа примера, с которого начал этот параграф. При этом опустим, как это обычно делается, индекс у константы равновесия.

Смесь СО и СО₂ находится в равновесии с плоской поверхностью графита, когда $p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}^2 = K$. Для того чтобы смесь находилась в равновесии с графитовой частицей радиусом r , должно выдерживаться равенство $a_{\text{ТВ}, \omega} \cdot p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}^2 = K$. Т. к. $a_{\text{ТВ}, \omega} > 1$, то давление p_{CO} в равновесной смеси должно быть больше, чем в предыдущем случае, причем тем больше, чем меньше размер частицы. При $r \rightarrow 0$ величина $a_{\text{ТВ}, \omega} \rightarrow \infty$ и отношение $p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2}$ тоже стремится к бесконечности. Это значит, что частичка сажи очень маленького размера не может зародиться. Как и при конденсации пара, нужен зародыш конечных размеров, на поверхности которого СО будет разлагаться с образованием сажи и СО₂. Размер способного к росту зародыша тем меньше, чем больше (в данном случае) отношение $p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2}$.

Повышенная активность влияет не только на равновесие гетерогенных химических реакций, но и на предельную растворимость одной фазы в другой, которая у мелких фракций того же материала больше, чем у крупных.

В заключение следует отметить, что формулы, полученные в этом и предыдущих параграфах, строго справедливы для тел, имеющих определенное поверхностное натяжение, т. е. прежде всего для жидких и аморфных. У кристаллических структур дело обстоит сложнее, поскольку в правильном кристалле каждая грань имеет свое поверхностное давление. Кроме того, в кристаллической решетке по разным причинам могут появиться искажения, являющиеся точками напряженного состояния. Например, вместо упорядоченной решетки известняка, построенной из ионов Са²⁺ и СО₃²⁻, при разложении по реакции $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ образуется решетка СаО из ионов Са²⁺ и О²⁻, что вызывает локальную деформацию и создает напряженное состояние. Появляющееся поверхностное давление связано с объемной деформацией кристалла, оно физически отличается от «обычного» поверхностного натяжения. Напряженные участки решетки облегчают появление зародышей. Чем больше искажена решетка кристаллов, тем охотнее эти кристаллы вступают в реакцию. Известно, что очень чи-

стое железо ржавеет значительно медленнее, чем обычная сталь, ибо в последнем случае решетка сильно искажена, в частности, растворенным в железе углеродом и другими примесями. В этом одна из причин стойкости против коррозии кричного («демидовского») железа.

Рассмотрение кристаллических структур выходит за рамки данного курса.

6.6. Адсорбция

Существование поверхностной энергии приводит к еще одному интересному явлению — адсорбции. Если над жидкостью находится не только ее пар, но и газ, то поверхность будет притягивать не только «свои» молекулы из объема (именно в результате этого и устанавливается равновесие пар — жидкость), но и молекулы инертного газа. В этом проявляется стремление к минимуму поверхностной энергии, как части энергии Гиббса системы, величина которой при равновесии системы в термобаростате принимает минимальное значение. Поверхность адсорбирует не только молекулы из газового объема, но и вещество, растворенное в жидкости. В результате образуется специфическая поверхностная фаза, свойства которой отличаются от свойств обеих фаз, разделяемых ею.

В литературе установилась следующая терминология.

Адсорбция — поглощение поверхностью в виде тонкого прилегающего к ней слоя поглощаемого вещества, например в виде слоя газа, нерастворимого в твердом теле, на поверхности этого тела. Считается, что адсорбированные молекулы включены в поверхностный слой. Она положительна, если концентрация растворенного вещества в поверхностном слое больше, чем в растворе, и отрицательна в противном случае.

Абсорбция — растворение в объеме поглотителя. Этот процесс замедляется диффузией адсорбированного вещества из поверхностного слоя в объеме тела.

Сорбция — объединяет два предыдущих понятия.

Адсорбция обычно идет очень быстро. Именно она связана с поверхностной энергией. Абсорбция осуществляется путем диффузии компонента в глубь тела и поэтому идет много медленнее, особенно в твердых телах. Она определяется растворимостью компонента в объеме тела.

Конечно, оба эти процесса взаимосвязаны.

6.6.1. Адсорбционное уравнение Гиббса (1878 г.)

Поверхностный слой рассматривается как отдельная фаза, состоящая из K компонентов. Масса каждого из них обозначена через M_k . При отсутствии внешних немеханических сил изменение энергии Гиббса при $p, T = \text{const}$ $dG = \sum \bar{\mu}_k dM_k$ (уравнение (1.21)). В рассматриваемом случае внешней немеханической силой является поверхностное натяжение, совершающее работу $dG_\omega = -\delta W_\omega = \sigma d\omega$, поэтому изменение энергии Гиббса будет, в соответствии с формулой (1.13), равно $dG = \sigma d\omega + \sum \bar{\mu}_k dM_k$.

Преобразуем:

$$\sum \bar{\mu}_k dM_k = d\left(\sum \bar{\mu}_k M_k\right) - \sum M_k d\bar{\mu}_k.$$

Подставив это в предыдущее уравнение и объединив dG с первым членом правой части, запишем

$$d\left(G - \sum \bar{\mu}_k M_k\right) = \sigma d\omega - \sum M_k d\bar{\mu}_k. \quad (6.17)$$

Левая часть уравнения (6.17) представляет собой полный дифференциал функции, зависящей от изменения аргументов ω и $\bar{\mu}_k$, что видно из правой части. Следовательно, перекрестные производные от правой части должны быть равны друг другу (по каждому компоненту!)

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \bar{\mu}_k}\right)_\omega = -\left(\frac{\partial M_k}{\partial \omega}\right)_{\bar{\mu}_k}. \quad (6.18)$$

Производная

$$\left(\frac{\partial M_k}{\partial \omega}\right)_{T,p,\bar{\mu}_k} = \frac{M_k}{\omega} = \Gamma_k \quad (6.19)$$

представляет собой величину адсорбции k -го компонента на единице поверхности, кмоль/м^2 . Первое равенство в соотношении (6.19) написано в предположении об однородности поверхности в смысле адсорбции (во всяком случае, макроскопической). Это предположение обосновывается постулируемым (в неявном виде) постоянством химических потенциалов всех компонентов на всей поверхности.

Из уравнений (6.19) и (6.18) получим уравнение Гиббса

$$\Gamma_k = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_k}\right)_{p,T}.$$

Запишем: $\frac{d\sigma}{d\mu_k} = \frac{d\sigma}{dm_k} \cdot \frac{dm_k}{d\mu_k}$, где m_k — мольная доля k -го компонента в поверхностной фазе. Следовательно,

$$\Gamma_k = - \left(\frac{\partial m_k}{\partial \bar{\mu}_k} \right) \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial m_k} \right). \quad (6.20)$$

Как показано в § 2.2.2, условия диффузионной (против расслоения) устойчивости термодинамической системы в термобаростате формулируется в виде $\left(\frac{\partial \bar{\mu}_k}{\partial m_k} \right)_{p,T} > 0$, т. е. выражение в первых скобках в формуле (6.20) положительное.

Следовательно, положительной адсорбции Γ_k соответствует отрицательное значение производной $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial m_k} \right)_{p,T}$. Это значит, что поверх-

ностный слой адсорбирует вещества, которые уменьшают поверхностное натяжение. Такие вещества называются поверхностно-активными. К ним относятся все моющие средства. Надо иметь в виду, что поверхность раздела предполагает наличие двух фаз. Адсорбция в принципе осуществляется из обеих фаз. Например, на границе вода — влажный воздух поверхность адсорбирует воздух. В равновесном состоянии воздух над водой находится в равновесии с воздухом, растворенным в воде, так что в принципе безразлично откуда идет адсорбция — все равно поверхностный слой богаче воздухом, чем вода, и богаче водой, чем воздух, содержащий насыщенный пар.

Вещества, увеличивающие поверхностное натяжение, вытесняются из поверхностного слоя: $\Gamma_k < 0$, если $\frac{\partial \sigma}{\partial m_k} > 0$. Это — отрицательная

адсорбция в отличие от положительной адсорбции поверхностно-активных веществ. Собственно, это две стороны одной медали: если один компонент концентрируется в поверхностном слое, значит, он вытесняет из этого слоя другой компонент.

Этиловый спирт, растворенный в воде, поверхностно активен, т. е. адсорбируется поверхностью, а глицерин, наоборот, увеличивает поверхностное натяжение, поэтому его в поверхностном слое меньше, чем в растворе: вода активнее глицерина.

На границе между газом и раствором двух веществ (скажем глицерина в воде) величина σ может меняться от σ_1 (глицерин-воздух) до σ_2 (вода — воздух). Активным будет тот компонент, добавление которого уменьшает величину σ . Он и будет адсорбироваться.

6.6.2. Изотерма адсорбции

Рассмотрим адсорбцию газа на поверхности твердого тела — это наиболее часто встречающийся случай в теплоэнергетических установках. Растворимостью газа в объеме тела пренебрегаем, т. к. она ничтожна. В стационарном режиме сколько молекул в единицу времени адсорбировалось поверхностью, столько же и десорбировалось с нее. Попробуем из этого условия вывести количество адсорбированного газа. Будем для начала считать, что адсорбированные молекулы располагаются на поверхности твердого тела одним слоем (мономолекулярная адсорбция), причем часть поверхности занята этими молекулами, а часть свободна от них. Молекула газа, ударившаяся о незанятую поверхность, с большой вероятностью «прилипнет» к ней, а если ударится об уже занятую поверхность — отскочит. Количество молекул, «прилипших» к незанятой поверхности в единицу времени, пропорционально доле этой поверхности $(1 - \omega)$ и плотности ρ газа в объеме над поверхностью. С другой стороны, молекулы, адсорбированные на занятой части поверхности, в результате их теплового движения отрываются от нее. Количество десорбированных молекул пропорционально доле занятой поверхности. В стационарном режиме доля ω поверхности, занятая адсорбированными молекулами, постоянна, следовательно,

$$K\rho(1 - \omega) - K'\omega = 0, \text{ откуда } \omega = \frac{\rho}{\rho + \frac{K'}{K}}. \quad (6.21)$$

Здесь K и K' — коэффициенты пропорциональности.

Плотность идеального газа $\rho = p/RT$, следовательно, доля поверхности, занятая адсорбированными частицами, $\omega = \frac{p}{p + \frac{K'RT}{K}}$. Количе-

ство адсорбированного газа Γ при мономолекулярной адсорбции про-

порционально доле занятой им поверхности. Обозначив через Γ_0 массу адсорбированного газа, когда вся поверхность покрыта мономолекулярным слоем газовых молекул ($\omega = 1$), и заменив $B = K'RT/K$, получим уравнение Ленгмюра (1916 – 1918 гг.).

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{p}{p + B}. \quad (6.22)$$

Его часто называют изотермой Ленгмюра, поскольку оно справедливо лишь при постоянной температуре (из-за зависимости B от T).

Уравнение (6.22) довольно хорошо отражает адсорбции газов на гладкой поверхности при давлениях, много меньших давления насыщения данного газа.

Уравнение такого типа применяют и для описания адсорбции в жидкой фазе. Например, зависимость количества нефтепродуктов, адсорбированных из воды на поверхности специального гидрофобного адсорбента, тоже хорошо описывается уравнением вида (6.22), в которое вместо p подставляется концентрация нефтепродуктов в воде (в миллиграммах на литр), а под Γ понимается адсорбированная масса нефтепродуктов в миллиграммах на грамм адсорбента. При этом $\Gamma_0 = 0,024$ мг/г, а $B = 100$ мг/л⁹.

Уравнение (6.22) имеет два недостатка.

1. Из него следует, что при большом давлении адсорбируемого газа (при $p \gg B$) доля занятой адсорбированным газом поверхности $\omega \rightarrow 1$. На самом деле это далеко не всегда так. Энергетически поверхность любого тела неоднородна: имеются более активные участки, где адсорбция идет в первую очередь, и менее активные. Особенно это относится к так называемым адсорбентам — веществам, специально создаваемым для адсорбции. Энергетическая неоднородность поверхности подтверждается в частности тем, что адсорбция первых порций всегда сопровождается выделением большего количества теплоты, чем последующих.

Кроме того, мы часто не знаем величину площади, которую занимает адсорбированная молекула газа. В адсорбционном слое она нахо-

⁹ Николаева Г. Н., Голубчиков М. А., Захарова С. В. Гранулированные гидрофобные адсорбенты на основе карбонатного шлама осветлителей ХВО КТЭЦ-1 для доочистки сточных вод от нефтепродуктов // Энергосбережение и водоподготовка. 2012. № 4. С. 24–29.

дится в специфическом состоянии — считают, что оно близко к жидкому или твердому. Об этом, в частности, говорит выделение теплоты при адсорбции (как и при конденсации). Да и определение самой поверхности на молекулярном уровне тоже не очень четкое. Если поделить количество адсорбированного газа на плотность жидкости и считать, что молекулы расположены в один слой, то полученная величина Γ_0 не всегда соответствует занятию всей поверхности.

2. После заполнения первого ряда адсорбируемые молекулы могут заполнять второй и последующий ряды, особенно при давлении газа, близком к давлению его насыщения. Это — полимолекулярная адсорбция. На энергетически неоднородных поверхностях она может происходить (на более активных участках) одновременно с мономолекулярной (на менее активных).

Единой теории адсорбции, пригодной для всех случаев, нет. Обычно изотерма адсорбции газов капиллярно-пористыми телами имеет вид, изображенный на рис. 6.7.

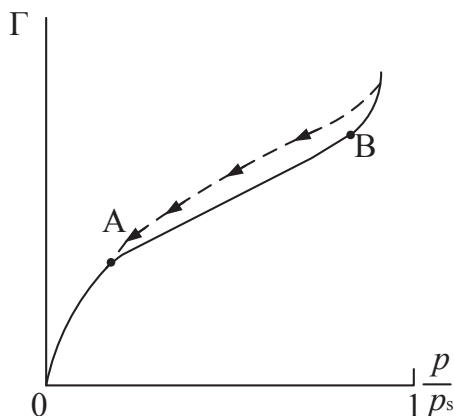


Рис. 6.7. Изотерма адсорбции капиллярно-пористым телом

Участок OA отражает мономолекулярную адсорбцию. Условно считают, что в точке A один ряд молекул заполнил всю поверхность. На этом участке неплохо работает уравнение Ленгмюра, причем при небольших давлениях ($p \ll B$) количество адсорбированного газа пропорционально давлению. Здесь теплота адсорбции велика и уменьшается с увеличением количества адсорбированного газа Γ .

На участке AB происходит полимолекулярная адсорбция. Здесь адсорбируемые молекулы взаимодействуют в основном друг с другом,

поэтому теплота адсорбции на этом участке примерно постоянная и по величине много меньше, чем на участке *ОА*.

При давлении газа (пара), приближающемся к давлению его насыщения (правее точки *В*), начинается капиллярная конденсация. В § 6.2 показано, что давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью меньше, чем над плоской, поэтому в капиллярах с вогнутым мениском жидкости конденсация начнется при $p < p_s$. На этом участке характер кривой зависит от капиллярно-пористой структуры поверхности, наличия инертного газа в смеси с адсорбируемым и других факторов, поэтому кривые плохо воспроизводятся. В частности, из-за того, что после конденсации жидкости в порах образуются мениски, снижающие давление насыщения, кривая десорбции (пунктир на рис. 6.7) идет обычно выше кривой сорбции (так называемый гистерезис).

В процессе адсорбции происходит изменение агрегатного состояния, близкое к конденсации, поскольку плотность в адсорбированной пленке близка к плотности жидкости или твердого тела. Поэтому при адсорбции выделяется теплота, превышающая теплоту конденсации, или равная ей. В принципе адсорбированное вещество находится в другом — необычном состоянии, поэтому Гиббс и выделил адсорбционный слой в отдельную фазу. Рассматривать адсорбцию как конденсацию можно лишь в первом приближении.

Для описания изотерм, имеющих *S*-образную форму (как на рис. 6.7), широко используют полуэмпирическое уравнение ВЕТ (Брунауэр, Эммет, Теллер)

$$\frac{p}{\Gamma(p_s - p)} = \frac{1}{\Gamma_m c} + \frac{(c-1)p}{\Gamma_m c p_s}, \quad (6.23)$$

где Γ — количество адсорбированного газа, Γ_m — количество газа, необходимого для образования монослоя, c — постоянная для данного материала. Поскольку для данного материала (и адсорбируемого газа) Γ_m и $c = \text{const}$, комплекс $p/(\Gamma(p_s - p))$ линейно зависит от p/p_s . Опыт показывает, что линейность соблюдается до $p/p_s \leq 0,35$.

В связи с разнообразием форм связи жидкости с материалом для разных адсорбентов используют различные эмпирические уравнения изотерм адсорбции.

6.6.3. Факторы, определяющие физическую адсорбцию газов и паров

Обычно, когда говорят об адсорбции газа, полагают, что температура превышает его критическую температуру, а давление невелико. В этих условиях можно использовать уравнение изотермы Ленгмюра. В противном случае говорят об адсорбции пара, тогда используют изотерму ВЕТ и другие более сложные уравнения.

Кроме давления адсорбируемого газа, о влиянии которого сказано выше, на адсорбцию существенно влияет еще ряд факторов.

Температура. Физически ясно, что с увеличением температуры кинетическая энергия молекул возрастает, поэтому вероятность их отрыва из адсорбированного состояния увеличивается, т. е. адсорбция в стационарном режиме уменьшается. Это ясно и из общетеоретических позиций. В уравнении (6.20)

$$\left(\frac{\partial m_k}{\partial \bar{\mu}_k} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \bar{\mu}_k}{\partial m_k} \right)_{p,T}^{-1} = \left(\frac{RT}{m_k} \right)^{-1} = \frac{m_k}{RT}, \text{ т. к. } \bar{\mu}_k = \mu_k^0 + RT \ln m_k p.$$

Следовательно,

$$\Gamma_k = -\frac{m_k}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial m_k} \right)_{p,T}. \quad (6.24)$$

Во-первых, температура стоит в знаменателе, во-вторых, поверхностное натяжение уменьшается с ростом температуры (например, в соответствии с формулой Бачинского). Рис. 6.8 подтверждает резкое ухудшение адсорбции с ростом температуры. Именно поэтому вакуумные приборы откачивают в нагретом состоянии. Иначе при работе, когда приборы нагреваются, адсорбированный газ десорбируется и испортит вакуум.

Ухудшение адсорбции с ростом температуры вытекает и из правила Ле Шателье: поскольку при адсорбции выделяется теплота, приводящая к нагреву системы при отсутствии теплоотвода, система стремится ослабить наше воздействие, уменьшая адсорбцию, если мы увеличиваем температуру.

Свойства адсорбируемого газа. Газ адсорбируется тем активнее, чем ближе температура t , при которой он адсорбируется, к температуре насыщения t_s этого газа при его давлении (понятно, что $t > t_s$, иначе газ был бы жидкостью). В качестве примера приведем адсорбцию различ-

ных газов на активированном угле (этой проблемой много занимались в начале прошлого века в связи с созданием противогазов).

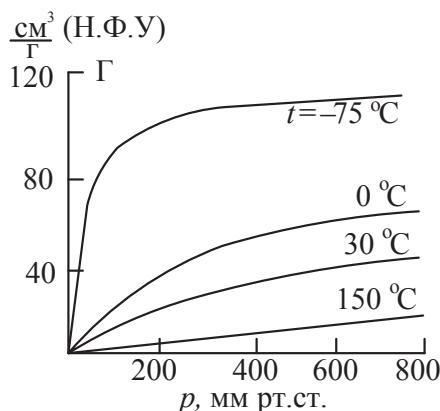


Рис. 6.8. Зависимость адсорбции Γ углекислого газа ($\text{см}^3/\text{грамм}$ угля в Н.Ф.У) от его давления p и температуры

Адсорбция на активированном угле при $t = 15^\circ\text{C}$ и $p = 0,1$ МПа

Газ	H_2	N_2	O_2	CO	CH_4	CO_2	SO_2
$\Gamma, \text{см}^3/\text{г}^*$	5	8	8	9	16	48	380
$t_s, ^\circ\text{C}$	-252	-195	-182	-190	-164	-78	-10

* при нормальных физических условиях.

Количества адсорбированного водорода и диоксида серы отличаются почти в 100 раз! Это ясно, ибо, чем ближе температура адсорбента к температуре конденсации газа (пара), тем меньше энергии надо затратить, чтобы удержать молекулу в поверхностном слое. При $t = t_s$ поверхность будет сплошь покрыта слоем жидкости, если жидкость смачивает поверхность.

Адсорбция смеси газов. По аналогии с уравнениями (6.21)–(6.22) нетрудно получить формулу для случая, когда поверхность адсорбирует два газа из соприкасающегося с ней газового раствора. При этом адсорбция по-прежнему предполагается мономолекулярной, т. е. каждый адсорбированный компонент размещается на «своей» части общей поверхности, а сумма поверхностей, занятых обоими адсорбированными газами, меньше общей поверхности, $\Gamma_1 = \frac{\Gamma_{1,0} p_1}{p_1 + A_1 p_2 + B_1}$.

Из нее видно, что при одинаковом давлении p_1 данного газа наличие второго газа приводит к уменьшению адсорбции первого. Проще говоря, второй газ займет часть поверхности, которую могли бы занять молекулы первого газа. При одинаковых давлениях обоих компонентов газы адсорбируются из смеси в отношении, равном отношению их адсорбируемости в чистом виде $\Gamma_{1,0}$ и $\Gamma_{2,0}$. Например, из смеси H_2O и N_2 при одинаковых их парциальных давлениях будет адсорбироваться в основном H_2O , а из смеси CO и N_2 — оба в примерно одинаковых количествах.

Надо подчеркнуть, что речь идет о равновесных процессах. Если в объем, заполненный паровоздушной смесью, внести адсорбент, на поверхности которого адсорбирован воздух, то он будет десорбироваться и заменяться паром. Этот процесс обменной адсорбции протекает значительно медленнее, чем адсорбция на свободной поверхности.

Активированная адсорбция. Физическая адсорбция ухудшается с увеличением температуры. В то же время опыт показывает, что часто количество адсорбированного газа с ростом температуры существенно увеличивается. Это бывает в случае так называемой активированной адсорбции. Она обусловлена химическими (валентными) силами взаимодействия между молекулами в отличие от Ван-дер-ваальсовских сил при физической адсорбции. Эти связи прочнее, поэтому выделяется больше теплоты (до 400 МДж/кмоль — столько же, сколько при сгорании угля). Иногда молекулы адсорбируемого газа даже диссоциируют.

Особенности активированной адсорбции:

1. Сильно экзотермична.
2. Необратима: адсорбированный газ нельзя или очень трудно откачать.
3. В отличие от физической адсорбции она протекает значительно медленнее, даже если ей не препятствует внутренняя диффузия. Скорость ее резко увеличивается с температурой, как и у всякой реакции. Поэтому при низких температурах она практически не идет. Наоборот, при высоких температурах она идет довольно быстро. Тогда с физической адсорбцией можно не считаться (см. рис. 6.9).

4. Активированная адсорбция наблюдается не на всех парах: адсорбент — адсорбируемый газ и для разных пар имеет место при разных температурах. Адсорбция CO на CuO , O_2 на угле, H_2 на никеле уже при температуре 0°C становится активированной, т. е. она весьма специфична, как и всякая химическая реакция.



Рис. 6.9. Переход от физической к активированной адсорбции с ростом температуры t

5. Адсорбирующая поверхность также энергетически неоднородна по отношению к химической адсорбции, как и к физической. Поэтому теплота адсорбции тоже сильно уменьшается с увеличением количества адсорбированного вещества.

В заключение следует подчеркнуть, что адсорбция является одним из наиболее существенных факторов каталитического действия поверхности.

Вопросы к главе 6

1. Что происходит после разрыва молекулярных связей?
2. На какую глубину распространяется перестройка силового взаимодействия между молекулами при силовом воздействии?
3. От чего зависят свойства поверхностного слоя?
4. Каким параметром в сумме энергий соприкасающихся фаз можно пренебречь для крупных тел?
5. Какова роль поверхностного натяжения при образовании новой фазы?
6. Что дает поверхностное натяжение? Формула Лапласа.
7. Какие значения принимает давление в двух равновесных фазах, разделенных криволинейной поверхностью?

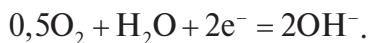
8. В каком случае давление насыщенного пара меньше: над вогнутой или плоской поверхностью жидкости?
9. От чего зависит поверхностное натяжение?
10. В каких случаях возможна конденсация и кипение жидкости?
11. Каковы причины возникновения накипи на стенках теплообменников?
12. Какое влияние оказывает поверхностное давление на равновесие гетерогенных реакций?
13. Что называется полимолекулярной и мономолекулярной адсорбцией?
14. На что похоже изменение агрегатного состояния в процессе адсорбции?
15. Каковы особенности активированной адсорбции?

Глава 7.

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Производство электроэнергии путем сжигания органического топлива и использования полученной теплоты для совершения работы в двигателе, вращающем электрогенератор, с точки зрения логики не является простейшим путем превращения химической энергии в электрическую. По сути своей любая реакция есть переход электронов между атомами. А направленный поток электронов есть электрический ток.

Прямое превращение энергии химических реакций в электричество реализуют в топливном элементе (ТЭ), в принципе состоящем из двух электродов и электролита между ними. В простейшем кислородо-водородном ТЭ электролитом может служить раствор щелочи КОН, содержащий ионы K^+ и OH^- . На аноде в результате реакции $H_2 + 2OH^- = 2H_2O$ образуются две нейтральные молекулы воды и «высвобождаются» два электрона. Если замкнуть электрическую цепь, то электроны по внешней цепи будут двигаться к катоду, где примут участие в разложении воды кислородом по реакции (см. рис. 7.1)



Гидроксид-ионы направляются в растворе к аноду, чтобы принять участие в реакции образования воды. Сумма обеих реакций дает реакцию «горения» водорода в кислороде: $H_2 + 0,5O_2 = H_2O$, в результате которой получают электрический ток и вода (в данном случае в жидком состоянии). Для поддержания постоянной концентрации электролита в растворе ее непрерывно выпаривают.

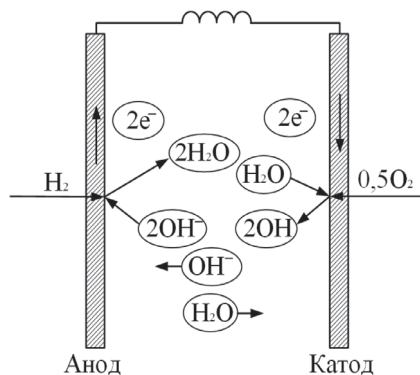


Рис. 7.1. Схема простейшего кислород-водородного топливного элемента

7.1. Типы топливных элементов

Сегодня выделяется 5 основных типов топливных элементов, которые отличаются рабочей температурой, материалами электродов и электролита, используемым топливом и окислителем и носителем заряда (см. табл. 7.1).

Тип топливного элемента является основным условием, которое оказывает существенное влияние на тепловую схему энергетического оборудования, компоновочные решения, алгоритмы и режимы работы, которые закладываются в систему управления, поэтому при разработке схемы энергоснабжения необходимо первым делом определить параметры при планируемой эксплуатации, такие как температура, возможность утилизации тепла от уходящих газов, наличие источника воды, необходимость утилизации оборудования, срок автономной работы и т. д. Полный перечень параметров определяется исходя из конкретного потребителя энергии и его инфраструктуры.

7.2. Текущее состояние рынка топливных элементов в мире

На рис. 7.2 представлено сравнение КПД топливных элементов и других систем получения электроэнергии (рассчитанного по нижней теплоте сгорания топлива).

Таблица 7.1
Основные характеристики топливных элементов на основании данных [26]

Тип ТЭ	С полимерной обменной мембраной (PEMFC, MOTЭ)	Щелочной с подвижным или неподвижным электролитом (AFC, ЩТЭ)	С фосфорнокислотным электролитом (PAFC, ФКТЭ)	С расплав-карбонатным электролитом (MCFC, РКТЭ)	С твердоокисльным электролитом (SOFC, TOTЭ)
Электролит	Гидратированная полимерная ионообменная мембрана	КОН в асбестовой матрице	Неподвижная жидкая фосфорная кислота в SiC	Неподвижный расплавленный карбонат в LiAlO_2	Перовскиты (керамика)
Носитель заряда	H^+	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-} или H^+
Реакция на аноде	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$2\text{H}^+ + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	Для ион-проводящих TOTЭ: $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ Для протон-проводящих TOTЭ: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Реакция на катоде	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$0,5\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 0,5\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	Для ион-проводящих TOTЭ: $0,5\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow$ Для протон-проводящих TOTЭ: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Электроды	Углерод	Металлы переходной группы	Углерод	Никель и оксид никеля	Перовскиты и перовскиты/металлкермет
Катализатор	Платина	Платина	Платина	Электропроводный материал	Электропроводный материал
Соединительная плата	Углерод или металл	Металл	Графит	Нержавеющая сталь или никель	Никель, керамика или сталь
Рабочая температура	40–80 °C	65–220 °C	205 °C	650 °C	600–950 °C

Окончание табл. 7.1

Тип ТЭ	С полимерной об- менной мембраной (PEMFC, MOTЭ)	Щелочной с подвижным или неподвиж- ным электро- литом (AFC, ЩТЭ)	С фосфоро- кислотным электролитом (PAFC, ФКТЭ)	С расплав-карбонат- ным электролитом (MCFC, РКТЭ)	С твердооксидным электроли- том (SOFC, ТОТЭ)
Необходимость в отдельном конверторе для углеводородных топлив	Да	Да	Да	Нет, для некоторых топлив	Нет, для некоторых топлив и конструкций ТЭ
Необходимость во внешнем устройстве для реакции сдви- га (конверсии $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ в во- дород)	Да, плюс очистка от следов CO	Да, плюс очист- ка от следов CO и CO_2	Да	Нет	Нет
Удаление полу- ченной в реак- ции H_2O	Испарение	Испарение	Испарение	Получается в виде пара	Получается в виде пара
Удаление выде- ляющейся те- плоты	С уходящими газами + жидкая охлаждающая среда	С уходящими газами + цирку- ляция электро- лита	С уходящими газами + жидкая охлаждающая среда	С уходящими газами + внутренняя кон- версия	С уходящими газами + вну- тренняя конверсия
Топливо/яд	$\text{H}_2/\text{CO}, \text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2/\text{CO}, \text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2/\text{CO}, \text{H}_2\text{S}$	$(\text{H}_2 + \text{CO})/\text{H}_2\text{S}$	$(\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4)/\text{H}_2\text{S}$

Видно, что в диапазоне до 100 МВт наиболее эффективными являются установки на топливных элементах, а в диапазоне от 2 до 800 МВт — гибридные системы на основе высокотемпературных топливных элементов и газовых турбин.

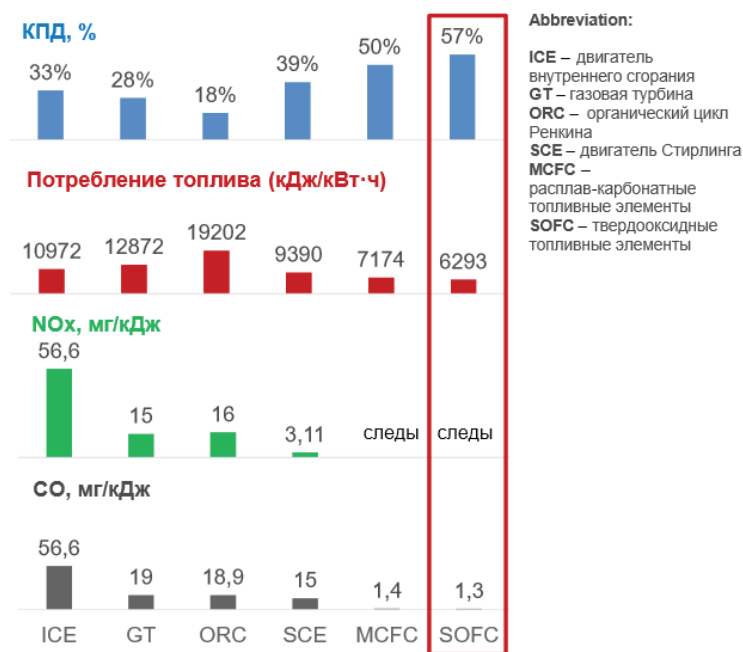


Рис. 7.2. Сравнение КПД топливных элементов и других систем получения электроэнергии [26]

Электрохимическое преобразование топлива позволяет получить достаточно высокий КПД, до 60 %, и экологически чистый состав продуктов реакции (водяной пар, азот, углекислый газ) — именно эти показатели привлекают разработчиков энергетических систем вести исследования в области топливных элементов.

В последние годы наблюдается существенный рост поставок энергетических установок на топливных элементах. В 2017 году было продано более 70 000 (общей мощностью порядка 700 МВт) модулей на топливных элементах, что на 12 % и почти на 100 МВт больше, чем в 2016 году. Основным поставщиком топливных элементов — это азиатские производители (в основном Япония и Китай) (см. рис. 7.3) [19].

Щелочные топливные элементы сегодня пользуются небольшим спросом. Для тех потребителей, которые могут использовать чистые

водород и кислород в качестве горючего и окислителя, более привлекательными по своим эксплуатационным характеристикам являются ТЭ с твердополимерным электролитом (~60 % продаж в 2017 г., см. рис. 7.4) [19]. Электролитом в них служит полимерная мембрана, работающая при температуре 85...105 °С. Как и в щелочных ТЭ, в качестве катализатора реакции в них используется платина, поскольку в отсутствие катализатора разложение водорода на аноде идет очень медленно (для получения удельной мощности преобразования в 0,4–0,6 Вт на 1 см² площади электролита и КПД на уровне 40 % нужно не менее 0,4 г платины на один кВт установленной мощности) [20].

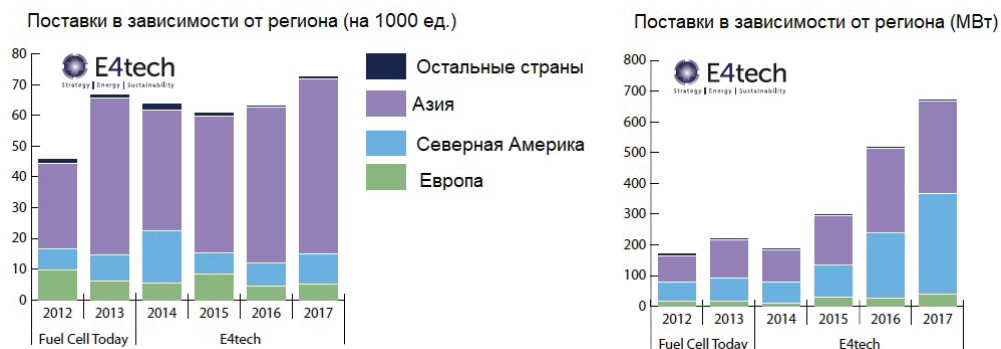


Рис. 7.3. Поставки энергетических систем на топливных элементах в зависимости от региона [19]

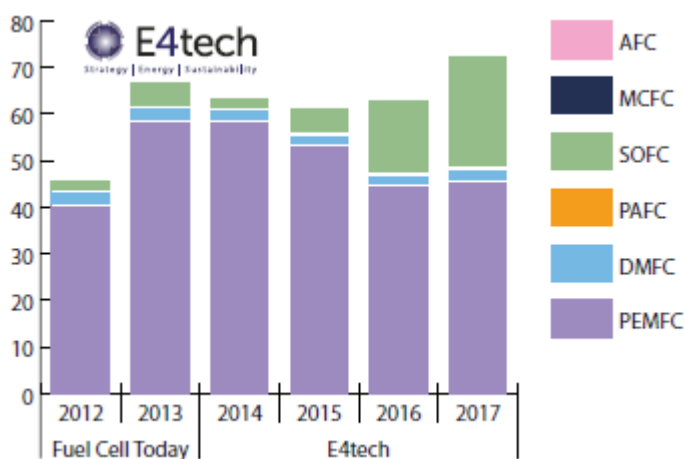


Рис. 7.4. Поставки энергетических установок в зависимости от типа топливных элементов (на 1000 ед.) [19]

Энергетические установки на топливных элементах используются в качестве портативных стационарных и транспортных источников энергии. На рис. 7.5 приведены данные поставок энергетических установок в зависимости от типа элементов в период с 2012 года по 2017 год. Из данных видно, что в основном на топливных элементах разрабатываются энергосистемы для стационарного применения, в 2017 году поставки составили порядка 75 % от объема всех проданных установок.

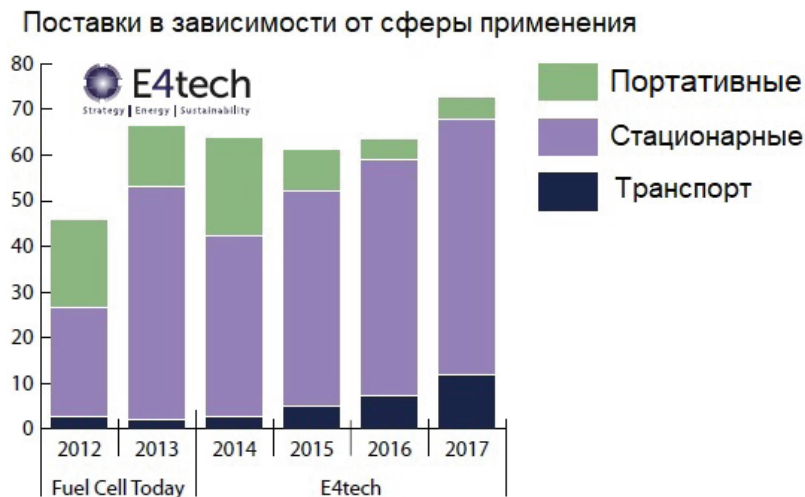


Рис. 7.5. Поставки энергетических установок в зависимости сферы применения в период с 2012 по 2017 гг. [19]

В отличие от аппаратов специального назначения (спутники, подводные лодки и другие специфические объекты), при создании которых основным критерием является надежность, а вопросы стоимости не являются главными и в качестве окислителя можно использовать чистый кислород, для гражданских энергетических объектов наиболее приемлемым окислителем является воздух.

Для энергетических установок, применяемых в стационарной распределенной промышленной теплоэнергетике, наиболее удобными являются твердооксидные и расплавкарбонатные топливные элементы, так как в них в качестве окислителя можно использовать воздух, а в качестве топлива — смесь CO и H₂ (синтез-газ) [21]. Существенной проблемой на пути широкого распространения ТЭ с расплавленным карбонатным электролитом является относительно небольшой ресурс работы, так как в расплаве в присутствии O₂ и CO₂ происхо-

дит коррозия материала катода, что быстро снижает вырабатываемую мощность. Поэтому топливные элементы с твердооксидным электролитом сегодня находят все более широкое применение в промышленной теплоэнергетике (см. рис. 7.4). Кроме того, в них можно получать электроэнергию из различных типов топлив, таких как природный газ, дизельное топливо, пропан, этанол, метанол, биогаз, уголь, отходы жизнедеятельности человека или чистый водород [24–25].

В зарубежных странах развитие разработок в этой области вызывает все больший интерес. Активное развитие данной тематики происходит в Японии, Германии, США, Дании, Китае, Франции, Швейцарии, Нидерландах, Великобритании и др. [27, 44–49]. В Японии разработки, связанные с развитием и внедрением ТОТЭ, ведутся с 1989 года, сейчас этими вопросами занимается Организация новой энергии и промышленного технологического развития (NEDO) — технология твердооксидных топливных элементов является одной из возможностей для снижения выбросов CO_2 и реализации распределенной энергетики. Основными разработчиками выступили ряд компаний: AIST, Kyocera, Tokyo Gas, TOTO, Mitsubishi Heavy Industries. В рамках программы компаниями Mitsubishi Heavy Industries и Toyota Motor разработан прототип гибридной энергосистемы мощностью 250 кВт с электрическим КПД более 55 %, который состоит из микрогазовой турбины и модуля ТОТЭ. Наряду с такими схемами создаются и более сложные модели, включающие модуль ТОТЭ, паровую и газовую турбины [44].

В США программы разработки в области ТОТЭ осуществляют организацией SECA, целью которой является развитие энергосистем на ТОТЭ уровня 100 МВт, с КПД около 60 %, использующих в качестве топлива уголь. Это позволяет снизить вредные выбросы (NO_x , SO_x), уменьшить использование воды для конденсации и использовать CO_2 из уходящих газов за счет рециркуляции. На достигнутом этапе системы на ТОТЭ используют природный газ, в дальнейшем планируется переход на уголь. Программа рассчитана до 2020 года, и к концу программы участники должны разработать демонстрационный интегрируемый модуль на ТОТЭ мощностью от 250 кВт до 1 МВт. Всего программа насчитывает 37 компаний-участниц, среди которых производственные компании (Fuel Cell Energy, Delphi, Lg Fuel Cell Systems), небольшие инновационные исследовательские группы (NexTech Materials, Precision

Combustion), технологические группы (Pacific Northwest National Laboratory, Faraday Technology, Boston University) [45]. Основным достижением считается изготовление опытного модуля ТОТЭ мощностью 25 кВт со скоростью деградации $< 1\%/1000$ часов, проработавшего 1500 часов, проектной коммерческой стоимостью 700 долл./кВт. Наряду с разработками SECA существует компания Bloom Energy, которая самостоятельно, за счет венчурных инвестиций, занимается изготовлением энергоустановок на ТОТЭ мощностью 100 кВт, но это не компания-производитель, а генерирующая компания, которая продает электроэнергию от установленных модулей таким компаниям, как eBay, Google, WalMart и т. д. [50].

Разработчики из Китая, Дании, Германии и Великобритании ориентированы в основном на небольшие энергетические установки для нужд жилищно-коммунальных хозяйств мощностью до 10 кВт при одновременной выработке электроэнергии и тепла для собственных нужд или для нужд небольших офисных зданий [44–49].

В России твердооксидными топливными элементами начали заниматься с 60-х годов прошлого века в Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН: сначала разрабатывали твердые электролиты, проводящие ионы кислорода, а затем, в 70-х годах XX века, стали разрабатывать макеты электрохимических устройств малой мощности. В 1989 году был изготовлен высокотемпературный электрохимический генератор на ТОТЭ мощностью 1 кВт. Это была система с топливными элементами трубчатой конструкции, с Pt-электродами, затем эти работы продолжились в РФЯЦ ВНИИТФ (Снежинск) [51–53], где за основу была принята трубчатая конструкция элемента и созданы электроды, не содержащие благородных металлов, на их основе в период с 2008 по 2013 год был создан опытный образец мощностью 1,5 кВт. Там же ведутся работы по разработке энергетической установки мощностью 100 кВт. В Екатеринбурге резидентом фонда Сколково, компанией ООО «УПК», были разработаны и испытаны энергетические установки на твердооксидных элементах планарной конструкции электрической мощностью 5 кВт и 2,5 кВт. В России работы в области создания единичных элементов или отдельных материалов для ТОТЭ ведутся в ГНЦ Физико-энергетического института (г. Обнинск), Институте физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН) (г. Черноголовка), ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» и др. [54, 55].

7.3. Механизм работы твердооксидного топливного элемента

На рис. 7.6 показан механизм протекающих в твердооксидном топливном элементе реакций на примере водорода и монооксида углерода в качестве топлива.

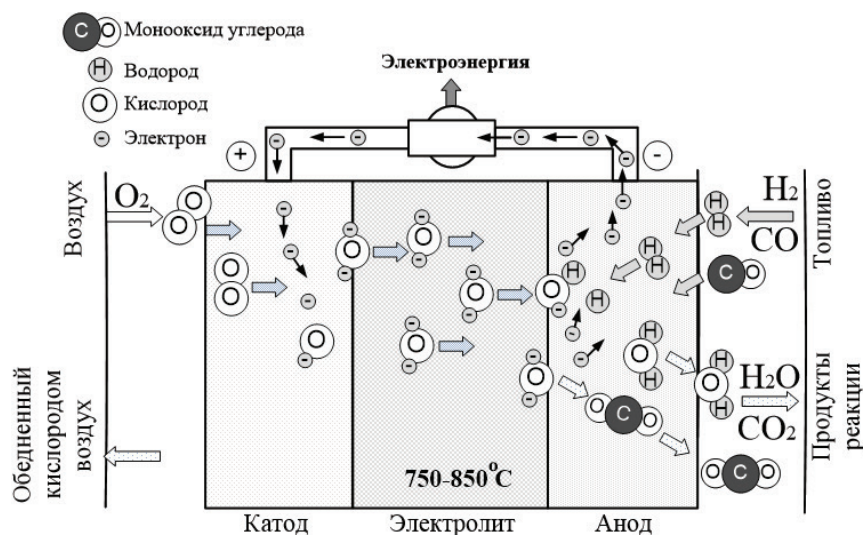


Рис. 7.6. Механизм реакции в топливном элементе с твердым электролитом [26]

Перенос зарядов в твердых электролитах происходит следующим образом: на границе «катод — электролит» адсорбированные молекулы кислорода ионизируются за счет электронов, полученных из электрической цепи по реакции [22]



Образовавшиеся ионы встраиваются в кристаллическую решетку электролита и диффундируют в ней, обеспечивая ионную электропроводность [23].

На аноде адсорбированная и каталитически активированная молекула горючего, например, H_2 или CO , взаимодействует с ионом кислорода, поступающим из электролита, в результате чего образуются молекулы H_2O или CO_2 и появляются свободные электроны



Молекулы H_2O и CO_2 переходят в газовую фазу, смешиваясь с еще непрореагировавшими CO и H_2 , а электроны — в электрод и далее во внешнюю цепь. На границе «анод — электролит» происходит уменьшение количества ионов кислорода из-за окисления топлива. Это снижает парциальное давление кислорода со стороны анода, что приводит к возникновению в электролите диффузионного потока ионов кислорода от катода к аноду [51, 52]. Таким образом, через твердый электролит протекает ионный ток, равный электронному току во внешней цепи [56].

Твердооксидный электролит для ионов кислорода становится достаточно проводимым при относительно высоких температурах — от 650 до 950 °С, именно этим обусловлено применение высоких температур в ТОТЭ. При такой рабочей температуре H_2O получается в виде пара, а давление в топливных элементах обычно не превышает нескольких атмосфер. Исходные реагенты и продукты реакции в первом приближении можно считать идеальными газами. ТОТЭ обычно работают при изобарно-изотермических условиях, при таких условиях работа равна убыли свободной энергии Гиббса. Максимальная работа, которую можно получить в топливном элементе, равна производству ЭДС элемента на количество прошедшего заряда [8]:

$$-\Delta G = W_{p, T} \text{ и } W_{э, \max} = E_э q_э.$$

Образование одного моля продукта реакции соответствует протеканию через цепь количества электричества, равного произведению количества электронов на одну образовавшуюся молекулу n ($q_э = n_э F$). Исходя из приведенных соображений, ЭДС идеального топливного элемента при разомкнутой электрической цепи можно записать в следующем виде:

$$E_э = \frac{-\Delta G}{n_э F}, \quad (7.3)$$

где $F = 9,648 \cdot 10^4$ Кл/моль — число Фарадея. Чтобы учесть влияние концентрационного состава топлива на входе в анодный канал топливного элемента, формулу (7.3) можно преобразовать [52]:

$$E_э = E^0 - \frac{RT}{n_э F} \sum \ln p_k^{\nu_k}, \quad (7.4)$$

где E_s^0 — стандартная ЭДС элемента для токообразующих реакций [51]; p_k — парциальные давления компонентов смеси; v_k — стехиометрический коэффициент компонента в реакции: положительные для образующихся компонентов, отрицательные у расходуемых; T — абсолютная температура, К; $R = 8,314$ Дж/(моль·К); n_s — число электронов, участвующих в данной реакции, например, $n_s = 2$ в реакции (7.2).

Из табл. 7.2 видно, что с увеличением температуры тепловой эффект образования водяного пара из H_2 и $0,5O_2$ несколько возрастает (напомним, что тепловой эффект равен изменению энтальпии с минусом), теплота, выделяющаяся в реакции, заметно возрастает, а стандартная ЭДС уменьшается. Сказанное справедливо и для реакции образования CO_2 из CO , причем в этом случае доля химической энергии, превращающейся в теплоту, при высокой температуре больше, чем в реакции образования воды (доходит почти до 40 % при $T = 1300$ К). Это, наряду с тепловыделением от внутреннего омического сопротивления, заставляет конструкторов топливных элементов разрабатывать для них систему охлаждения.

Скорость окисления водорода выше, чем CO , поэтому при движении вдоль батареи элементов его концентрация уменьшается сильнее, чем концентрация CO . Это инициирует протекание в анодном тракте реакции водяного газа $CO + H_2O = H_2 + CO_2$. Специалисты по топливным элементам [57] называют эту реакцию реакцией сдвига, т. к. она сдвигает систему в анодном тракте к химическому равновесию, стремясь увеличить концентрацию H_2 . В зависимости от скорости этой реакции можно представить два предельных случая. Если она предельно мала, то не будет оказывать влияния на изменение состава газа по длине анодного тракта, и этот состав будет определяться только кинетикой электрохимических реакций. Наоборот, предельно большая скорость реакции сдвига приведет к тому, что в каждом сечении анодного тракта состав газа будет термодинамически равновесным. Его можно рассчитать по формулам, приведенным в главе 4, в зависимости от текущей степени использования топлива. Задача электрохимиков — подобрать катализатор, обеспечивающий максимальную скорость реакции.

Таблица 7.2

Некоторые термодинамические параметры топливных элементов [57]

Реакция	Параметры	Температура, К					
		298	400	500	700	900	1300
$\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	E_{\circ}^0 , В	1,19	1,16	1,14	1,08	1,00	0,92
	ΔH , МДж/кмоль	–241,8	–243,0	–244,0	–245,8	–247,4	–250,0
	$Q_{\text{т.э.}}$, МДж/кмоль	–13,1	–18,9	–24,7	–36,8	–49,1	–73,2
$\text{CO} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}_2$	E_{\circ}^0 , В	1,33	—	—	1,15	1,06	0,88
	ΔH , МДж/кмоль	–283	—	—	–283,7	–284,2	–285,1
	$Q_{\text{т.э.}}$, МДж/кмоль	–25,6	—	—	–61,6	–79,8	–112,2

7.4. Основные потери напряжения в твердооксидном топливном элементе

При эксплуатации энергетических установок на топливных элементах получаемое напряжение отличается от идеального на величину поляризационных потерь, которые состоят из четырех типов: активационных — $\eta_{\text{акт}}$, омических — $\eta_{\text{ом}}$, концентрационных — $\eta_{\text{конц}}$ и компенсационных — $\eta_{\text{комп}}$ [58]. Так как соединители и электроды являются изопотенциальными, то напряжение элемента постоянно по всей поверхности топливного элемента, и его можно записать в следующем виде:

$$U_{\text{ТОТЭ}} = E_{\circ} - \eta_{\text{акт}} - \eta_{\text{ом}} - \eta_{\text{конц}} - \eta_{\text{комп}}.$$

Активационные потери $\eta_{\text{акт}}$ связаны с конечными скоростями полуреакций на границах «катод — электролит» и «электролит — анод» или, с точки зрения электрохимии, с поляризацией при переходе электрических зарядов через двойные электрические слои у соответствующих поверхностей [57–59].

Потери из-за омического сопротивления. Величина $\eta_{\text{ом}} = iR_{\text{ohm}}$, где i — плотность тока, А/см², а R_{ohm} — удельное электрическое сопротивление элементов ТОТЭ, главным образом электролита [58; 60].

Концентрационные потери $\eta_{\text{конц}}$ определяются интенсивностью диффузии горючих элементов от поверхности пористого анода к электролиту, поскольку в этом процессе они переносят положительные заряды. Для оценки таких потерь требуется знать распределение концентраций компонентов не только во входящей топливной и воздушной смеси, но и по толщине анода и катода соответственно [58].

Также уже в собранной батарее присутствуют незначительные **компенсационные потери**, такие как падение напряжения на контактах, внутренний ток и утечки, которые суммарно равны $\eta_{\text{комп}} = 0,07 \text{ В}$ [39, 58; 61].

На рис. 7.7 изображены перечисленные потери напряжения в ТОТЭ в зависимости от силы тока [26].

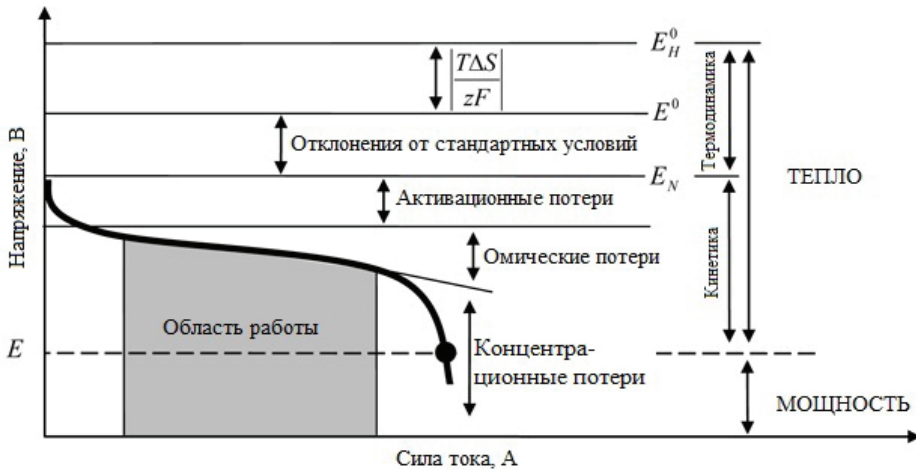


Рис. 7.7. Потери напряжения в ТОТЭ в зависимости от силы тока [26]

Из рис. 7.7 видно, что при малых силах тока наиболее значительны активационные потери, а чем больше сила тока, тем больше становятся омические и концентрационные потери. Суммарные потери при эксплуатации можно снизить путем регулирования силы тока, чтобы работа ТОТЭ осуществлялась в зоне, где кривая ЭДС более пологая, таким образом избегая как очень высоких значений силы тока, так и низких. В зависимости от силы тока суммарно потери могут составлять от 5 до 35 % [39].

Так как расчет потерь с учетом поляризаций предусматривает наличие ряда конструктивных и технологических параметров топливных элементов, что зачастую является коммерческой тайной

разработчика, то для оценки напряжения ТОТЭ для заданных рабочих условий можно использовать метод линеаризации зависимости напряжения от плотности тока (вольт-амперной характеристики) [59; 62]. В этом случае напряжение равно $U_{\text{ТОТЭ}} = E_o - ASR$, где ASR — area specific resistance (эквивалентное удельное сопротивление), которое интегрально учитывает все потери, возникающие при работе единичного элемента или батареи. Эквивалентное удельное сопротивление можно найти из вольт-амперной характеристики, используя следующее выражение [28; 63]:

$$U(i) = \frac{U(i - \delta) - U(i + \delta)}{2\delta}, \quad (7.5)$$

где i — необходимое значение плотности тока, δ — соседнее значение плотности тока и $U(i - \delta), U(i + \delta)$ — значение напряжения при меньшем и большем значении плотности тока соответственно.

Вольт-амперная характеристика не линейна, и эквивалентное удельное сопротивление можно считать постоянным лишь в некотором, достаточно узком диапазоне токов. При изменении параметров испытаний, таких как давление, температура, концентрация синтез-газа, требуется пересчитывать ASR [59]. Кроме того, эквивалентное удельное сопротивление зависит от конструкции элемента, материалов, из которых он сделан, технологии изготовления, рабочих условий и от изменения свойств материалов во время работы.

7.5. Основные составляющие и конструкции твердооксидных топливных элементов

Единичный топливный элемент выделяет малое количество мощности и не может быть использован в качестве энергообеспечения мощных потребителей, увеличение площади элементов порождает существенные сложности, такие как рост механической хрупкости, изгибных процессов, сложность контроля расхода реагентов по длине канала и т. д. Для получения необходимой мощности единичные элементы собирают в батареи (стеки, stack), соединяя металлическими соединителями (интерконнекторами), которые служат одновременно для подвода и отвода реагентов и для снятия электрического тока. Конструкция единич-

ных элементов может быть разной формы и конструкции (см. табл. 7.2). В основном разработчики для создания энергетических систем на основе ТОТЭ используют элементы планарной конструкции из-за технологического удобства, возможностей промышленного производства и достаточного уровня развитости этого типа элементов.

На рис. 7.8 представлена схема и фото батареи твердооксидных топливных элементов планарной конструкции с несущим анодом из никелевого кермета.

Схема топливной батареи

Топливная батарея ТОТЭ



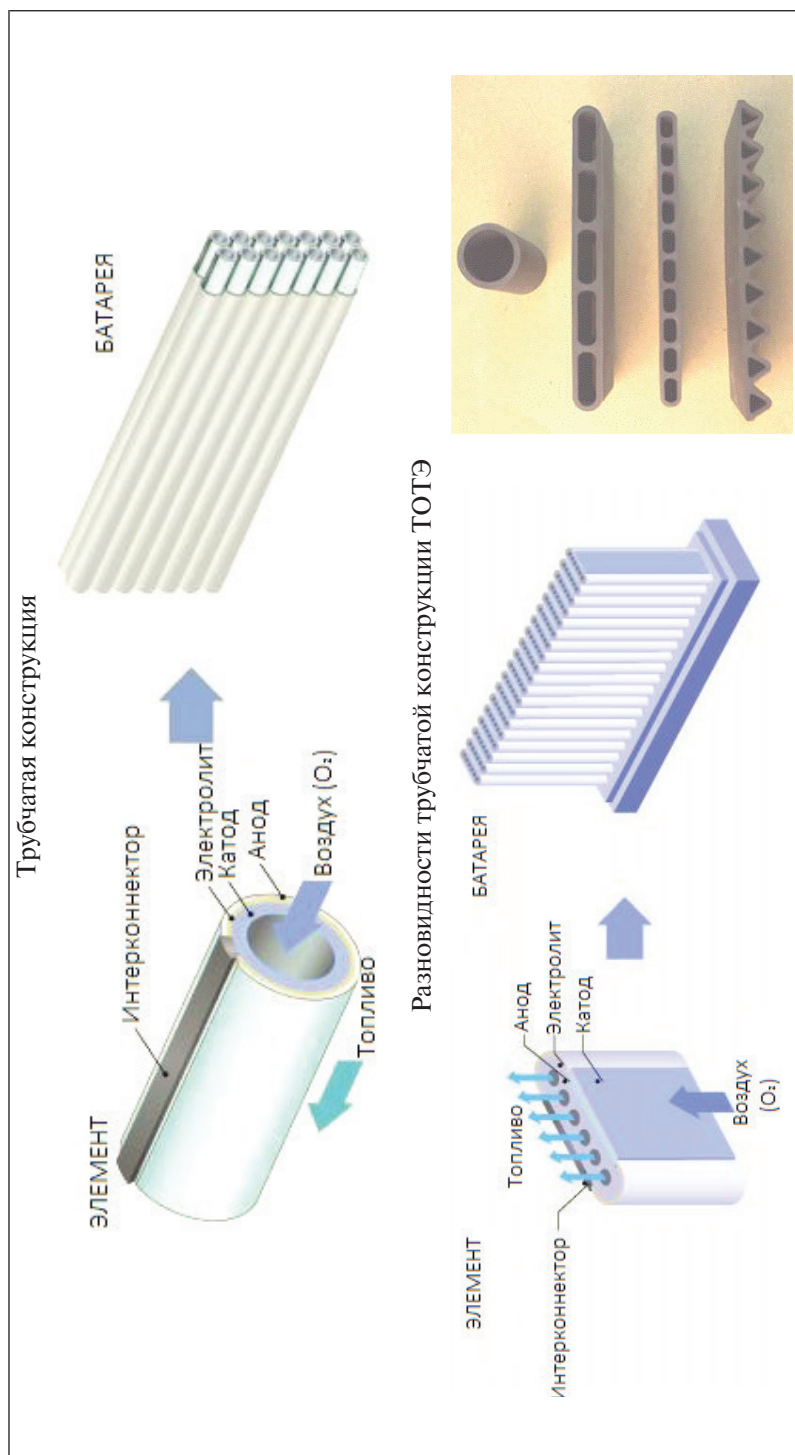
Рис. 7.8. Схема топливной батареи на основе ТОТЭ планарной конструкции и фото батареи ТОТЭ на базе 30 элементов планарной конструкции с несущим анодом электрической мощностью 1 кВт

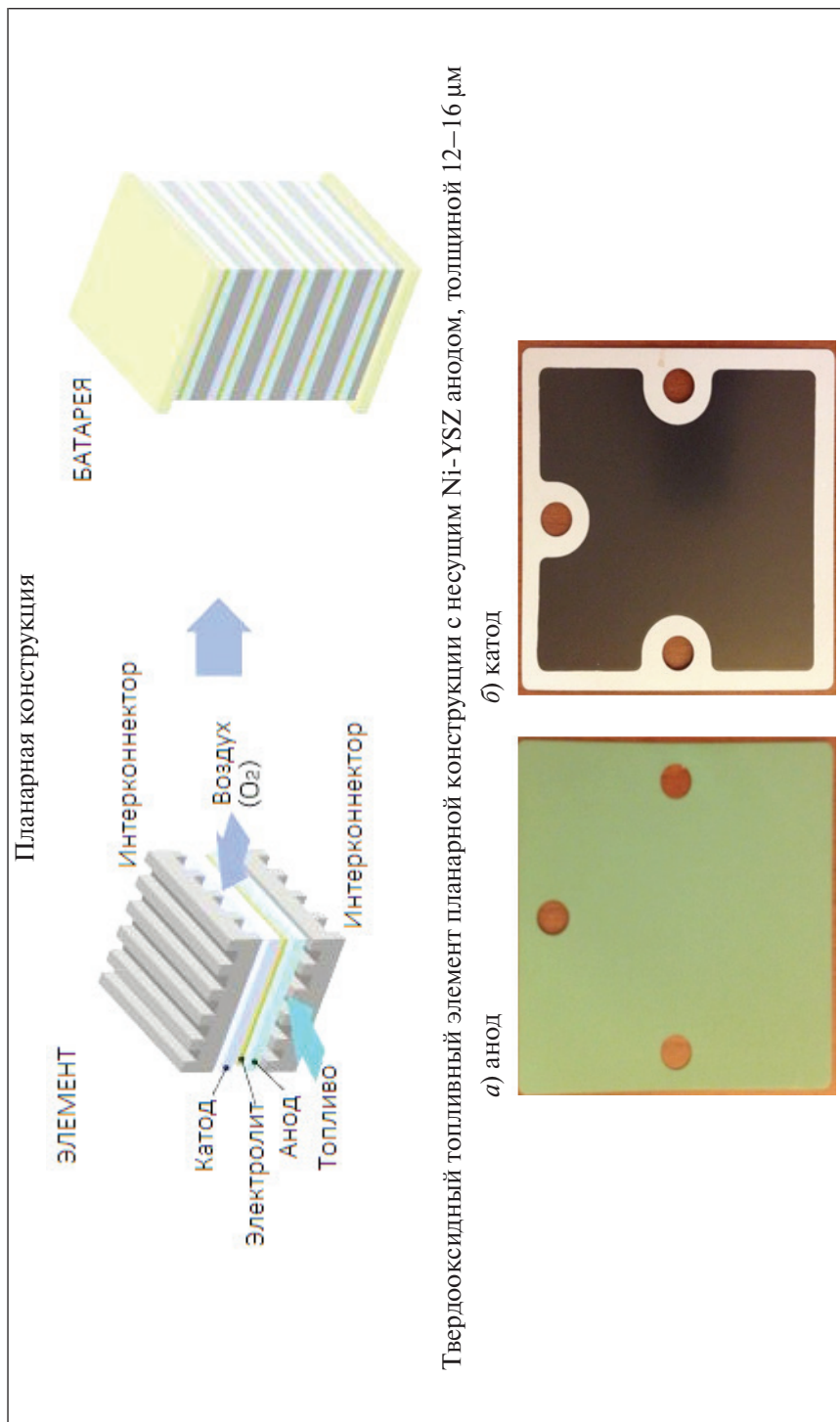
Анод в ТОТЭ является электродом, на котором топливо электрохимически окисляется. В качестве анодного материала широко используются керамические композиты из иттрия, стабилизированного цирконием, и металла, например, никеля (анод из Ni/YSZ). Анодный электрод должен обладать достаточной проводимостью (от 1 до 102 Ом/см²) и быть достаточно пористым (30–35 %), чтобы пропускать H₂ и CO.

Катод — это электрод, на котором молекула кислорода ионизируется до O₂⁻. В основном в качестве катода применяется композит на основе оксида лантана La и YSZ. Пористость катода должна быть в том же диапазоне, что и у анода. Кинетика реакции ионизации кислорода на катоде является лимитирующей для всех реакций, протекающих в ТОТЭ, а их высокая рабочая температура позволяет снизить высокое поляризационное сопротивление катода.

Таблица 7.2

Конструкции твердооксидных топливных элементов [26]





При снижении температуры от 900 до 700 °С снимаемая мощность падает в 5–6 раз, например, при температуре 700 °С максимальная плотность мощности составляет всего 25 мВт/см², а при 900 °С — 250 мВт/см². Чтобы топливные элементы из традиционных материалов (Ni-кермет/YSZ/LSM) работали в диапазоне от 650 до 750 °С, необходимо уменьшать толщину электролитного слоя до 10–15 нм.

Топливные элементы с внешним риформингом топлива, в которых получение синтез-газа выделено в отдельную часть, наиболее перспективны в практическом применении. Процессы получения смеси СО и Н₂ из природного газа хорошо изучены и достаточно давно применяются в различных отраслях промышленности. Получить СО и Н₂ можно не только из природного газа, но и из других видов топлива (уголь, этанол, метанол, попутный газ, биогаз, дизельное топливо).

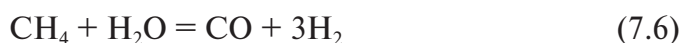
Чувствительность топливных элементов к термическим напряжениям, вызванным быстрым нагревом или охлаждением, обусловлена различными коэффициентами линейного расширения у электролита и материалов электродов. Эту проблему разработчики систем на ТОТЭ решают различными путями: например, изготавливают полностью керамические батареи малой мощностью (50 Вт), такие модули пока еще на уровне испытаний [65], но чаще всего стараются подобрать материалы, у которых близкие коэффициенты линейного расширения.

7.6. Основные схемы энергетических установок на твердооксидных топливных элементах (топливо — природный газ)

Чтобы увеличить срок работы топливных батарей, избежать их разрушения и выхода из строя, требуется решить ряд следующих научно-технологических задач: обеспечение одновременного нагрева батарей ТОТЭ до рабочих температур с приемлемой скоростью и градиентом; постепенное подключение и снятие нагрузки, исключающее достижение значений напряжения ниже безопасного уровня; получение и подача синтез-газа с содержанием метана менее 4 % к аноду (в зави-

симости от типа ТОТЭ); поддержание условий, при которых на аноде и в риформере не будет происходить осаждение углерода; очистка природного газа от сернистых соединений; поддержание теплового режима батарей ТОТЭ за счет отвода теплоты; рекуперация тепла; защита катализаторов при пуске и т. д. Таким образом, энергетические установки на твердооксидных топливных элементах — это сложные системы, в обеспечении эффективной и бесперебойной работы которых ведущую роль играет теплотехника. Поэтому основной упор при разработке энергосистем на ТОТЭ уделяется созданию вспомогательных модулей, таких как системы очистки топлива и производства синтез-газа, системы отведения и рекуперации теплоты, системы подачи топлива и окислителя, отвода продуктов реакции и т. д., так как их стоимость может составлять до 75 % от стоимости всей системы, а от эффективности вспомогательного оборудования зависит КПД всей установки.

Так как к аноду для осуществления электрохимической реакции с получением постоянного тока нужно подводить смесь, состоящую из горючих компонентов CO и H₂ (синтез-газ), то для ее получения сегодня используются риформеры, в которых углеродсодержащее топливо путем неполного окисления преобразуется в синтез-газ. В них могут протекать реакции парового, частичного окисления кислородом или сухого (углекислотного) риформинга, также применяется комбинирование реакций, для того чтобы получить автотермический режим работы устройства.



Все реакции достаточно легко осуществимы в слое катализатора на основе никеля или драгоценных металлов. Кроме этих реакций, в расчетах равновесного состава используют реакцию водяного газа, представляющую собой разность реакций (7.6) и (7.8):



Катализаторы для риформера. Для осуществления реакции парового, воздушного или сухого риформинга используется слой катализатора. Выбор того или иного катализатора обусловлен различными фак-

торами, такими как срок службы, устойчивость к сажеобразованию и присутствию серы в топливе, стоимость, объемная скорость и т. д. В России разработчики используют ГИАП 25 или ГИАП 8 [23] на основе никеля, объемная скорость последнего до 4000 ч^{-1} . Разработчики компании Wartsila используют катализатор AR-301 на основе никеля (30 % Ni/2–5 % MgAl_2O_4), разработанный компанией Topsoe [66], который более устойчив к сажеобразованию: рабочая температура такого катализатора находится в диапазоне от 325 до 650°C . Наряду с этим многие разработчики применяют катализаторы на основе других активных компонентов, например рутиния 2 % $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [42], или катализаторы на основе драгоценных металлов, объемная скорость которых может достигать 32000 ч^{-1} [64]. Кроме риформера в энергетической установке на основе ТОТЭ присутствуют модули подготовки технологических газов: окислителя и топлива.

Очистка топлива от сернистых соединений. Углеводородное топливо зачастую содержит соединения серы. На АГНКС Свердловской области содержание сернистых соединений в природном газе может достигать до $0,024 \text{ г/м}^3$, так как соединения серы входят в состав одоранта и присутствуют в самом природном газе.

В риформер и анодный канал с катализатором на основе никеля требуется подавать топливо с содержанием сероводорода $< 0,0015 \text{ г/м}^3$ (1 ppm), большее количество сернистых соединений его отравляет, деактивируя анод и снижая напряжение, а также это может стать угрозой для дальнейшей исправной работы всей энергетической установки. Очистку от сернистых соединений можно осуществить при помощи цеолита NaA ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$) [66] или используя оксид цинка (HTZ-5), где протекает реакция $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$; в этом случае для очистки от сернистых соединений температура реактора должна быть достаточно высокой, на уровне $400\text{--}450^\circ\text{C}$ [66].

Очистка воздуха, подаваемого в катодный тракт. Так как воздушные каналы топливных элементов имеют достаточно малые размеры, то присутствие мелких частиц пыли приведет к их засорению и прекращению подачи воздуха, поэтому его предварительно очищают при помощи воздушных фильтров. Подачу очищенного воздуха можно выполнять с использованием воздухоудовки или компрессора.

7.6.1. Энергоустановки с паровым риформером

Технология пароводяной конверсии метана сегодня достаточно хорошо изучена и разработана, так как она широко применяется при производстве аммиака [51, 67]. Схема энергетической установки с паровым риформером приведена на рис. 7.9. Так как реакция (7.6) эндотермическая, $\Delta H^0 = 206$ кДж/моль, то для ее протекания требуется подведение значительного количества теплоты. Разработчики энергетических модулей на ТОТЭ используют различные способы подведения теплоты к риформеру, например, используют тепло при сжигании уходящих из анодного канала газов в горелке дожигания и при помощи теплообменника или совмещенного модуля передают теплоту.

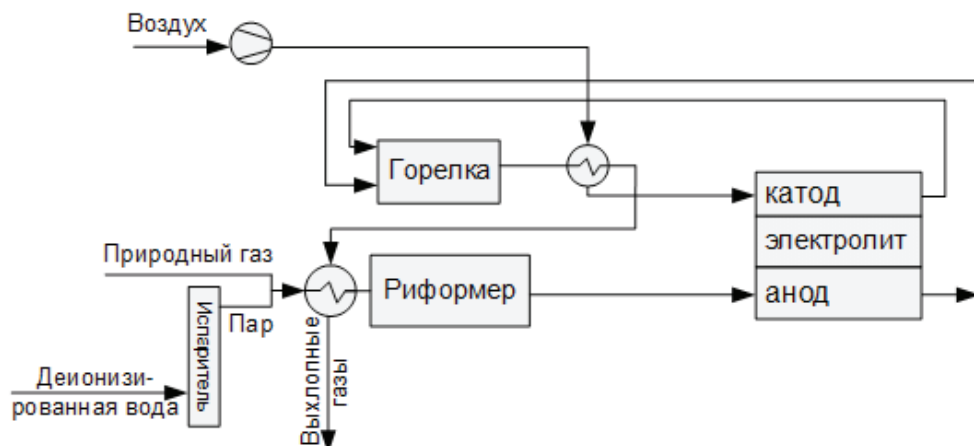


Рис. 7.9. Схема энергетической установки с паровым риформером

Основной параметр, влияющий на протекание реакции (7.6), — это отношение пара к метану ($H_2O : CH_4$) в подаваемой смеси. Как следует из экспериментальных данных, приведенных в источнике [67], с увеличением отношения $H_2O : CH_4$ концентрация водорода в продуктах конверсии снижается, а максимальный выход водорода на моль метана можно получить при $H_2O : CH_4 = 1:1$, но в этом случае высока опасность образования сажи. При значении $H_2O : CH_4$, равном 4, выход водорода в сравнении с $H_2O : CH_4 = 3:1$ снижается на 10 %. Соотношение $H_2O : CH_4$ в паровых риформерах, работающих в температурном диапазоне от 550 до 750 °С, стараются поддерживать на уровне 3, что позволяет исключить сажеобразование. Состав продуктов реакции на выходе

из риформера обычно очень близок к равновесному и зависит от температуры протекания реакции, а также давления в устройстве, поэтому его можно рассчитать исходя из температуры на выходе из риформера, мольных соотношений «пар/метан» в исходной смеси и давления.

Особенность рассмотренных установок — это необходимость наличия источника деионизированной воды с удельной электропроводностью в диапазоне 3–5 мкСм/см, используемой для получения пара. Так как вода с такой электропроводностью не подлежит длительному хранению, то зачастую разработчики оснащают установки фильтрами обратного осмоса [68].

7.6.2. Энергоустановки с воздушным риформером

В некоторых случаях применение парового риформинга невозможно, так как отсутствует источник воды или пара, тогда наиболее эффективное решение — частичное окисление углеводородного топлива кислородом воздуха по реакции (7.7). В этом случае в получаемом синтез-газе соотношение $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/2$ и дополнительно присутствует азот, которого тем больше, чем больше коэффициент подачи воздуха в риформер (например, при $\alpha_{ref} = 0,55$ азота будет около 60 % по объему, а при $\alpha_{ref} = 0,5r_{\text{N}_2} = 55\%$).

В установках с воздушным риформером, так же как и с паровым, требуется избегать работы в области сажеобразования, в этом случае в риформер требуется подавать несколько большее количество воздуха, чем стехиометрически необходимо. Причем если увеличение количества окислителя, подаваемого в риформер, в случае с паровым риформером незначительно снижает электрический КПД ТОТЭ, то при воздушном данное падение КПД становится существенным [69]. Поэтому при эксплуатации нужно подбирать степень подачи воздуха в риформер α_{ref} с учетом надежной работы риформера и ТОТЭ и эффективности всей системы.

Схема энергетической установки с воздушным риформером приведена на рис. 7.10. В схеме может присутствовать эжектор для того, чтобы исключить вторую воздушную подачу. В этом случае воздух для риформера эжектируется за счет природного газа, который обычно подается с повышенным давлением. Если давления топлива недостаточно, может устанавливаться вторая воздушная подача.

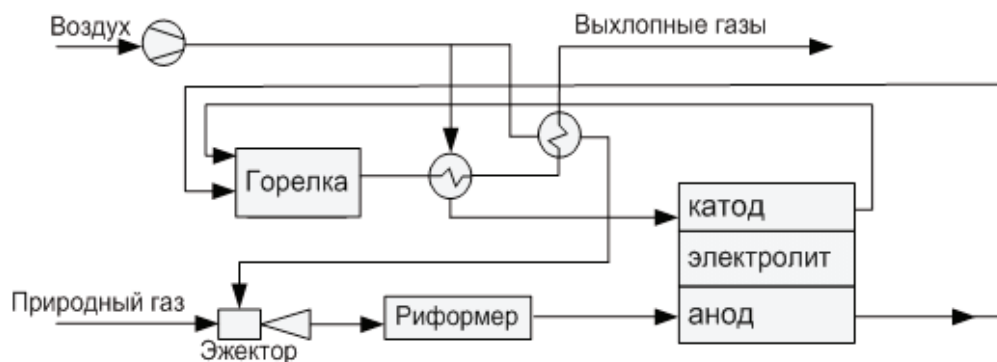


Рис. 7.10. Схема энергетической установки с паровым риформером

Еще одним преимуществом воздушного риформинга является то, что для протекания реакции не требуется подводить тепло, т. к. реакция (7.7) экзотермическая, $\Delta H^\circ = -36$ кДж/моль. По сравнению с паровым риформером воздушный будет иметь меньший вес и размер [28].

7.6.3. Энергоустановки с риформингом уходящими анодными газами

Недостатком установки на ТОТЭ с паровым риформером является потребность в источнике воды, системе водоподготовки, а также, в некоторых случаях, и в парогенераторе. При использовании воздушного риформинга наличие в синтез-газе азота снижает парциальные давления компонентов, что в свою очередь ухудшает мощность топливных элементов. При воздушном риформинге срок службы катализатора на основе никеля несколько меньше, чем при протекании реакций парового риформинга [70–72,87].

Стоит отметить, что газы, уходящие из анодного канала ТОТЭ, состоят в основном из H_2O и CO_2 и содержат небольшие количества H_2 и CO (в зависимости от степени поглощения кислорода в ТОТЭ). Чтобы повысить эффективность энергетической установки на ТОТЭ с воздушным риформером, часть уходящих анодных газов можно возвращать в риформер (рис. 7.11), где в этом случае риформинг метана будет происходить не только кислородом воздуха, а углекислым газом и паром по реакциям (7.8) и (7.6) соответственно. В этом случае CO и H_2 , которые содержатся в анодных газах, проходят через рифор-

мер, не вступая в реакцию, а H_2O и CO_2 реагируют с компонентами природного газа. Анализ Vincenzo и др. [73] показал, что такая рециркуляция позволяет повысить электрический КПД на 5 %.

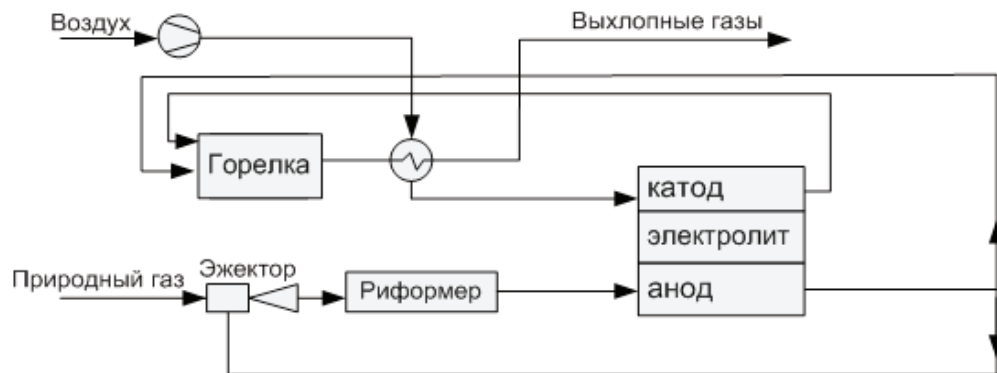


Рис. 7.11. Схема энергетической установки с рециркуляцией анодных газов

При использовании такой схемы (см. рис. 7.12) один из основных параметров — это степень рециркуляции z , то есть это то количество анодных газов, которое необходимо возвращать в риформер, чтобы избежать сажеобразования и осуществить риформинг.

Для нахождения минимального значения степени рециркуляции z_{\min} , обеспечивающей отсутствие сажеобразования при заданной температуре в риформере, можно использовать систему нелинейных уравнений, основанную на уравнениях баланса компонентов и констант равновесий реакций.

$$M_{CO_2} + M_{CO} + M_{CH_4} = n(1 + z), \quad (7.10)$$

$$2M_{H_2O} + 2M_{H_2} + 4M_{CH_4} = m(1 + z), \quad (7.11)$$

$$2M_{CO_2} + M_{CO} + M_{H_2O} = \ell(1 + z) + z\alpha_{f,out}(2n + 0,5m - \ell), \quad (7.12)$$

$$2M_{N_2} = q(1 + z), \quad (7.13)$$

$$\frac{M_{CO_2} \cdot M_{H_2}}{M_{CO} \cdot M_{H_2O}} = K, \quad (7.14)$$

$$\frac{M_{CO} \cdot M_{H_2} \cdot p}{M_{H_2O} \cdot M_g \cdot a_c} = K_2. \quad (7.15)$$

где $M_{\text{CO}}, M_{\text{CO}_2}, M_{\text{H}_2\text{O}}, M_{\text{H}_2}, M_{\text{CH}_4}, M_{\text{N}_2}$ — число молей газообразных продуктов реакции; n, m, l, q — атомарные доли углерода, водорода, кислорода и азота соответственно в условной молекуле подаваемого топлива; p — абсолютное давление в риформере; K — константа равновесия реакции сдвига; K_2 — константа равновесия реакции газификации углерода паром.

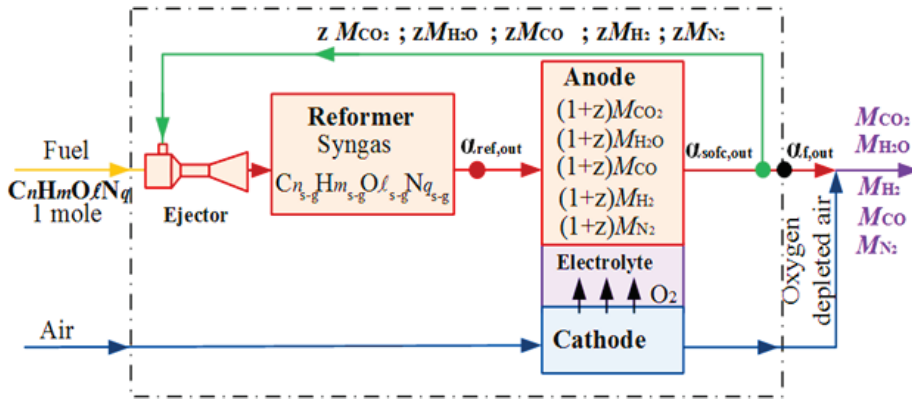


Рис. 7.12. Упрощенная схема работы ТОТЭ с рециркуляцией:

$\alpha_{\text{ref, out}}$ — степень использования топлива на выходе из риформера; $\alpha_{\text{f, out}}$ — степень использования топлива на выходе из батареи ТОТЭ с учетом реакции в риформере;
 $\alpha_{\text{sofc, out}}$ — степень использования топлива на выходе из батареи ТОТЭ

В свою очередь z зависит от степени использования топлива в ТОТЭ и чем последняя меньше, тем больше количества уходящих газов необходимо возвращать для получения синтез-газа. Решение системы уравнений (7.10)–(7.15) показало, что при температуре в риформере выше 1073 К (800 °С) система работает без выпадения сажи при $\alpha_{\text{f, out}} > 0,6$ и $z > 0,7$. Чтобы обеспечить эффективную работу риформера и батарей ТОТЭ, необходимо, чтобы при эксплуатации $\alpha_{\text{f, out}}$ и z находились выше полученных значений.

Для определения коэффициента эжекции количества компонентов топлива и конвертированного газа были почленно умножены на соответствующие молярные массы. Таким образом определены приведенные массовые расходы соответствующих потоков. Далее, на основании уравнения сохранения массы для риформера был определен приведенный массовый расход эжектируемого потока, откуда высчитывался коэффициент эжекции. Было установлено, что коэффициент эжекции находится в диапазоне от 2,4 до 3,8 для режимов работы без

сажеобразования при $0,6 < \alpha_{f, out} < 0,8$ и $0,7 < z < 0,9$ и при фиксированных z и $\alpha_{f, out}$ от температуры в риформере не зависит. Многие разработчики энергетических систем на ТОТЭ [74; 75] выполняют расчеты степени рециркуляции, обеспечивающей протекание реакций (7.6) и (7.8). При этом одним из основных аспектов при использовании никелевого катализатора является определение минимального значения степени рециркуляции, которое позволит не только осуществить риформинг, но и обеспечить отсутствие сажеобразования. Большинство исследователей, например Hallinen и др. [64] или Dietrich и др. [75], используют драгоценные металлы в качестве катализатора, которые достаточно устойчивы к образованию сажи. Для оценки возможности сажеобразования в основном используется отношение О/С (кислород/углерод) в поданной смеси, которое рассчитывается в источнике [64] по формуле

$$\frac{O}{C} = \frac{\dot{n}_{CO} + 2\dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{CH_4} + \dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{CO}}$$
 или, используя выражение из источника [73]:

$$\frac{\text{пар}}{\text{углерод}} = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{CH_4, \text{recycle}} + \dot{n}_{CO, \text{recycle}} + \dot{n}_{CH_4, \text{fuel}}}. \text{ В работе [64]}$$

принимается, что если в подаваемой в риформер смеси газов $\frac{O}{C} > 2,3$,

то сажеобразования не будет. Обе формулы нельзя применять для риформеров, работающих в режиме, при котором кроме рециркулирующих газов подается еще воздух. Кроме того, формула из источника [73] не учитывает кислорода, поступающего с рециркулируемыми анодными газами, содержащимися в CO_2 .

Уходящие прореагировавшие анодные газы можно возвращать, когда установка уже вышла на номинальный режим работы и с топливных батарей снимается мощность. А до того, как к батарее ТОТЭ будет подключена нагрузка, все компоненты топливной системы должны быть нагреты выше точки росы, так как анодный газ при степенях поглощения кислорода $\alpha_{f, out}$ от 0,5 до 0,8 содержит достаточно большое количество паров воды, которые могут сконденсироваться на компонентах системы, например, в риформере или рециркуляционном устройстве, что в свою очередь может оказать отрицательное влияние на их работу. Поэтому в таких установках до выхода на номинальный режим в риформер подают или пар, или воздух; в зависимости от этого в конструкции установки предусматривают модуль пуска, в котором может быть размещен бак с водой, необходимой для пуска, и дру-

гие вспомогательные компоненты системы. При полной химической регенерации отработанных газов, когда в риформер не подаются отдельно ни пар, ни воздух, влияние начальных условий (от пуска установки) на стационарный режим работы ТОТЭ исчезает.

Для осуществления возврата анодных газов в риформер разработчики в основном используют эжектор [73; 76–82] или специально разработанную воздухоудвку [64; 84]. Выбор эжектора для рециркуляции обусловлен тем, что такой струйный насос при работе в расчетных режимах достаточно надежен и в нем нет движущихся частей. Применение воздухоудвки требует предусмотреть ее работу при температуре до $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ и обеспечить надежную герметизацию, чтобы смазка не попадала в поток рециркулируемых газов. Также использование воздухоудвки увеличивает собственные затраты энергоустановки и снижает эффективность всей системы.

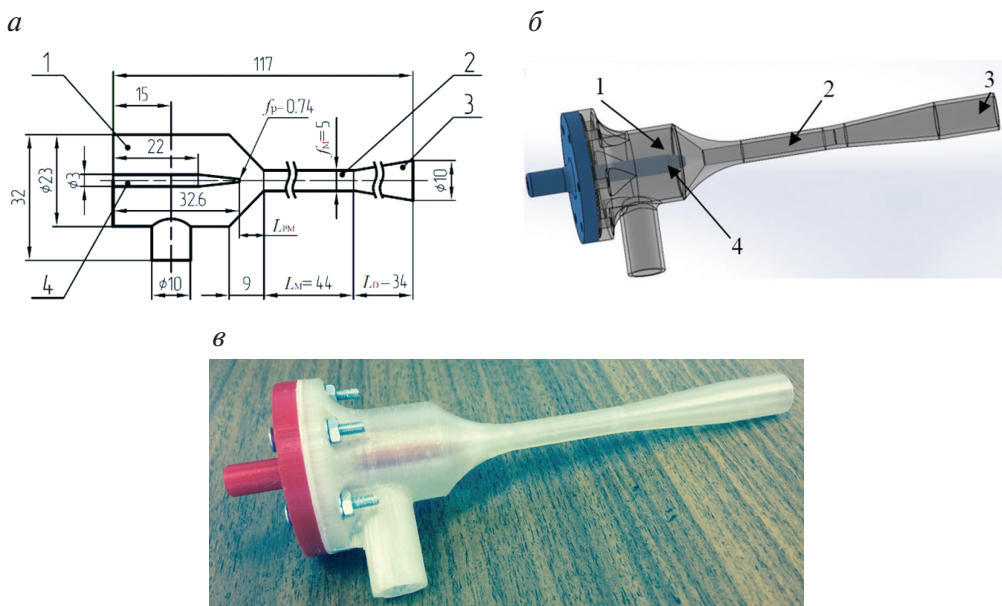


Рис. 7.13. Геометрия — *а* и 3D модель — *б* проточной части эжектора: 1 — всасывающая камера; 2 — камера смешения; 3 — диффузор; 4 — рабочее сопло; прототип — *в* эжектора из пластика при помощи печати на 3D принтере

На рис. 7.13 приведена геометрия, 3D модель и фото прототипа эжектора, работающего в номинальном режиме работы энергоустановки со следующими параметрами:

- полезная мощность, $N = 3$ кВт; КПД, $\eta = 0.4$;
- топливо: метан, $\rho = 0,714$ кг/м³; массовый расход метана:
 $G_p = 14,93 \cdot 10^{-5}$ кг/с;
- степень использования топлива в ТОТЭ, $\alpha_{f, out} = 0,7$;
- степень рециркуляции $z = 0,8$; требуемый коэффициент эжекции струйного аппарата $u = 3$;
- температура рабочего потока $T_p = 20$ °С; эжектируемого потока $T_s = 800$ °С;
- давление рабочего потока $P_p = 2$ бар; эжектируемого потока $P_s = 1$ бар;
- состав уходящего анодного газа: $CO_2 = 20,5$ %; $H_2O = 39,6$ %; $CO = 12,8$ %; $H_2 = 27,1$ %; $CH_4 = 0$ %.

7.7. Расчет границы сажеобразования при риформинге природного газа

Риформинг углеродсодержащего топлива опасен тем, что в случае подачи недостаточного количества окислителя может образовываться свободный углерод, который осаждается на катализатор в риформере и на анодах топливных элементов. Сажа может выноситься из риформера с потоком и затем попадать в батарею ТОТЭ, в этом случае активная поверхность катализатора анода покрывается слоем углерода, что снижает производительность элемента [83], надежность и может провоцировать выход из строя всей энергоустановки.

Наиболее опасной для работоспособности установки на ТОТЭ является длительная работа в зоне сажеобразования. На рис. 7.14 изображена фотография сажи на Ni-катализаторе (предоставлена из Китайской академии наук), образование которой произошло в результате подачи газозвушной смеси в риформер, когда длительное время отношение кислорода к углероду находилось в диапазоне 0,4–0,6 ($\alpha_{ref} = 0,2–0,3$) при температуре 700 °С. После осаждения такого количества углерода устойчивая работа установки на ТОТЭ невозможна. На фотографии видно, что на входе в риформер выпадение сажи происходило менее интенсивно, чем на выходе из него.



Рис. 7.14. Осаждение углерода вдоль трубки риформера:

a — на входе, *б* — в середине; *в* — на выходе

При эксплуатации энергетических установок на ТОТЭ может произойти краткосрочное прохождение зоны осаждения углерода, например при пуске или при нарушении работы воздухоподающего устройства.

Основные реакции, в которых при определенных условиях может образовываться свободный углерод, — это



Эти две реакции проходят при различных температурах: (7.16) при более высоких температурах, а (7.17) при более низких. В соответствии с термодинамическими соображениями суммарное сажеотложение снижается с повышением температуры, при этом основное образование углерода в диапазоне 600–800 °С и атмосферном давлении идет по реакции Будуара (7.17), что было также подтверждено в работе [71].

Поэтому при проектировании и эксплуатации энергетических установок на ТОТЭ важным параметром является расчет границы сажеобразования, для того чтобы исключить работу риформера в зоне, где возможно образование свободного углерода.

В случае если рабочая температура в риформере более 825 °С, можно применять упрощенную формулу для расчета границы сажеобразования α_c , то есть минимального значения коэффициента подачи воздуха, при котором сажеобразование термодинамически невозможно. Формула (4.21) получена исходя из соображений, что при температуре более 825 °С содержанием метана в равновесном составе продуктов реакции при заметном содержании H_2O можно пренебречь. Формулу (4.21) можно с достаточной точностью при-

менять при $t > 825^\circ\text{C}$, ниже данного диапазона температур она дает существенную ошибку.

Так как риформеры для батарей твердооксидных топливных элементов рассчитывают на работу в температурном диапазоне от 650 до 800°C , применять такую упрощенную формулу становится опасно.

Если известны парциальные давления компонентов и температура в реакторе, то возможность протекания реакций (7.16) и (7.17) можно определить исходя из расчета фактического значения отношений компонентов и сравнения полученных данных с константами равновесия [85].

Недостаток такого метода — это необходимость предварительного расчета парциальных давлений компонентов смеси или их фактическое измерение, что при промышленном производстве оборудования на ТОТЭ экономически нецелесообразно.

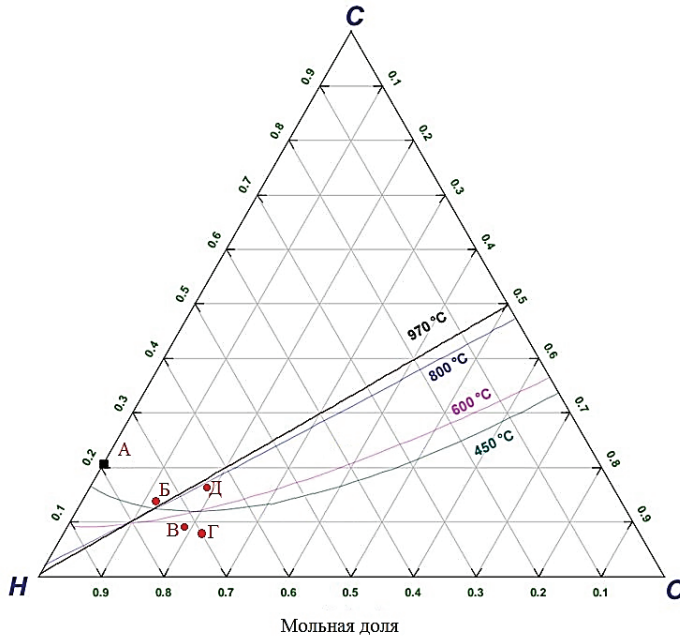


Рис. 7.15. Бинарная C-H-O-диаграмма с областями сажеобразования, для различных соотношений «топливо/окислитель»:

A — CH_4 ; Б — $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$; В — $\text{CH}_4/2\text{H}_2\text{O}$; Г — $\text{CH}_4/3\text{H}_2\text{O}$; Д — $\text{CH}_4/0,5\text{O}_2$ на основании диаграммы из источников [82; 86]

Зарубежные авторы используют для расчета границ и зон сажеобразования программное обеспечение. Например, М. Liu в своей работе [82] для определения использует бинарную C-H-O-диаграмму

(см. рис. 7.15), построенную в программном продукте FactSage 5.4.1 [86]. На диаграмме построены границы сажеобразования для температур 450, 600, 800 и 970 °С, в зоне выше соответствующей кривой возможно появление свободного углерода с его дальнейшим осаждением, причем чем выше над кривой располагается точка смеси топлива с окислителем, тем большее количество свободного углерода будет образовываться.

Расчет каждого компонента в смеси газов выполнялся следующим образом: $\text{CH}_4 - \text{C} = 1$, $\text{H}_4 = 4$, итого 5, следовательно, $\text{C} = 1/5 = 0,2$; $\text{H} = 4/5 = 0,8$. Затем полученные значения наносятся на диаграмму.

7.8. Примеры реализованных энергетических решений на твердооксидных топливных элементах

Так как на выходе из батареи ТОТЭ анодный поток содержит остатки непрореагировавшего горючего, которые обычно дожигают в горелке, смешивая с воздухом, уходящим из катодного тракта. Теплоту дожигания, в случае если топливный элемент работает под давлением, используют в теплосиловых агрегатах, таких как газовые микротурбины, газопоршневые агрегаты (например, установка CHP100 SOFC Generator мощностью 113 кВт, компании Siemens). Если топливные элементы атмосферные — уходящую теплоту используют для нагрева воды на собственные нужды (например, энергоустановка BlueGen электрической мощностью 0,5—1,5 кВт и тепловой 0,3—0,54 кВт). Такие установки принято называть гибридными. КПД находится в диапазоне 40—60 % и слабо зависит от степени использования топлива в ТЭ (расчеты выполнены применительно к крупным энергетическим установкам [57]).

В установке (см. рис. 7.15) электрической мощностью 5 кВт, созданной компанией ООО «УПК», реализована схема с воздушным риформингом. Поступающий в нее природный газ предварительно очищается от соединений серы в фильтре сероочистки с цеолитом NaA, природный газ подается с давлением в диапазоне от 0,1 до 0,2 Па. После очистки от сернистых соединений и пыли газ поступает в теплообменник, где он смешивается с прошедшим через фильтр воздухом. Затем полученную газозвоздушную смесь нагревают уходящие из горелки продукты сгорания и она подается в риформер. Полученный

синтез-газ направляется в анодный канал ТОТЭ, после протекания реакций (7.1) и (7.2) уходящие анодные газы подаются в каталитическую горелку, где непрореагировавшие горючие компоненты дожигаются совместно с катодным воздухом.

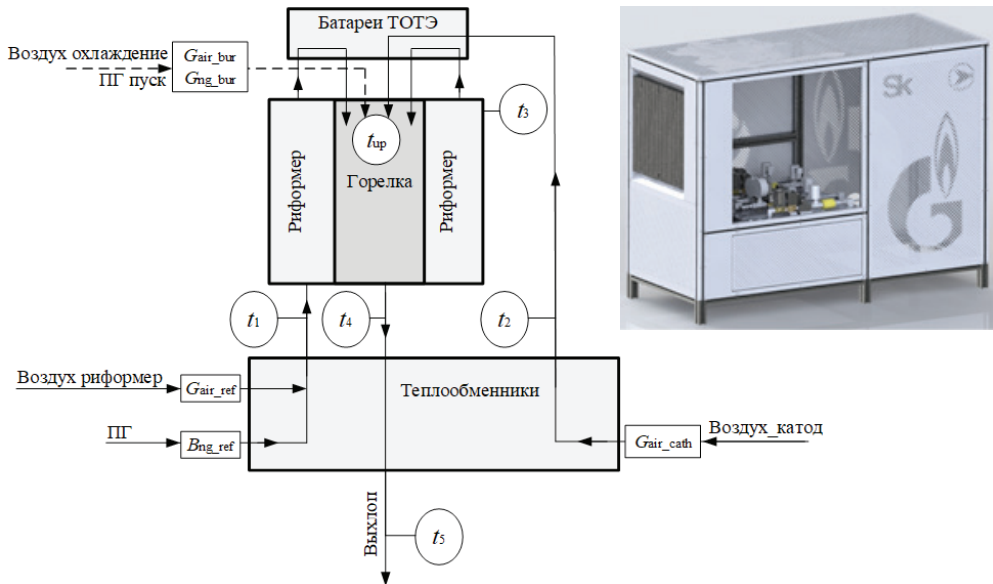


Рис. 7.15. Упрощенная схема установки с твердооксидными топливными элементами мощностью и 3D модель 5 кВт

Коэффициент полезного действия описываемой установки равен 35–47 % в зависимости от режима работы.

С инженерной точки зрения *коэффициент полезного действия (КПД) установки есть отношение полученной в ней электроэнергии к количеству подведенной к установке тепловой энергии* (т. е. теплоты сгорания горючего и теплоты воздуха и/или пара, нагретых вне установки). Именно эта величина и приведена выше. В большинстве зарубежных публикаций используется высшая теплота сгорания горючего, а отечественных — низшая. В отличие от КПД брутто КПД нетто учитывает затраты электроэнергии на собственные нужды (на привод вентилятора, применительно к рис. 7.16, на питание системы автоматики, преобразование постоянного тока в переменный и т. д.).

Указанные коэффициенты можно оценить из диаграммы потоков энергии, представленной на рис. 7.16. Она рассчитана для энергоуста-

новки на топливных элементах мощностью 5,2 МВт [70]. Расчет исходит из максимально возможной регенерации не только теплоты продуктов реакций, но и химической регенерации, т. е. возврата отработавших продуктов, содержащих H_2O , CO_2 , остатки H_2 и CO , в конвертор, что исключает расход теплоты на получение свежего пара для конверсии.

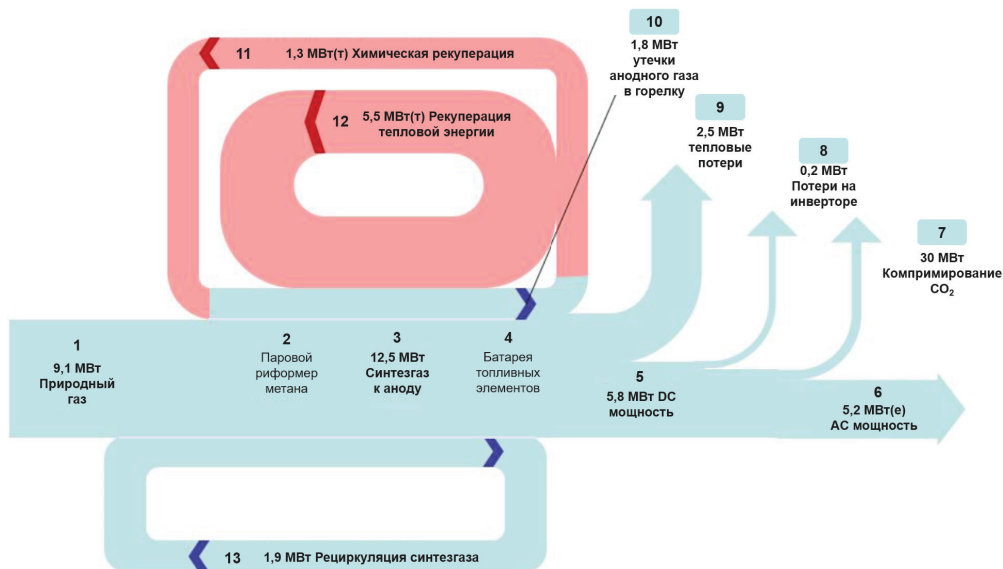


Рис. 7.16. Потоки энергии в гибридной установке с ТЭ мощностью 5,2 МВт (проектная проработка [70]):

1 — природный газ (9,1 МВт по высшей теплоте сгорания); 2 — конверсия природного газа анодным газом; 3 — синтез-газ к аноду (12,3 МВт); 4 — батарея ТЭ; 5 — постоянный ток (5,8 МВт); 6 — переменный ток (полезная мощность 5,2 МВт); 7 — компрессия CO_2 (1,3 МВт); 8 — потери в инверторе (0,2 МВт); 9 — тепловые потери, прежде всего с уходящими газами (2,5 МВт); 10 — утечки анодного газа (1,3 МВт); 11 — регенерация теплоты для нагрева воздуха (5,5 МВт); 12 — рециркуляция синтез-газа (1,9 МВт)

При полной химической регенерации для стационарной работы установки парогенератор вообще не нужен. Необходимое количество отработанного анодного газа (40–50 % от его расхода на выходе из анодного канала) возвращается в конвертор, через который недоиспользованные H_2 и CO проходят транзитом, а H_2O , CO_2 подвергаются конверсии по реакциям $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 = \text{CO} + 3\text{H}_2$ и $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 = \text{CO} + 2\text{H}_2$. Можно рассуждать и по-другому: концентрация CO_2 будет уменьшаться из-за реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, а образовавшийся водяной пар подвергаться конверсии. Состав термодинамиче-

ностью, вырабатываемой турбиной, так и с некоторым увеличением скоростей катодной и анодной реакций. Топливом служит природный газ (1), в результате конверсии которого водяным паром образуется горючее (синтез-газ). Водяной пар получается в рекуператоре (4) за счет охлаждения продуктов сгорания, уходящих из газовой турбины (9), установленной для привода компрессора. Избыточная энергия, вырабатываемая турбиной, используется для получения электричества в электрогенераторе. По схеме вместе с паром нагревается и природный газ. Во избежание сажеобразования они смешиваются после испарительной поверхности парогенератора и дальше перегреваются в рекуператоре совместно. В отдельном рекуператоре догревается выходящий из компрессора воздух.

Паровую конверсию метана предполагается осуществить в самой батарее топливных элементов (5). Кроме горелки для дожигания синтез-газа (6), недоиспользованного в батарее, предусмотрена еще одна горелка (8), в которую подводится дополнительный природный газ. Это нужно для того, чтобы газы, уходящие из турбины, имели температуру, достаточную для получения пара и нагрева реагентов до нужной температуры в рекуператоре. Одновременно это позволяет увеличить вырабатываемую турбиной мощность. Производительность компрессора намного превышает расход воздуха, теоретически необходимого для осуществления реакций в ТЭ. Поэтому кислорода в нем на выходе из горелки (6) достаточно для сжигания дополнительного топлива. Основные потоки энергии выглядят по расчету следующим образом:

Теплота топлива на входе в установку (по низшей теплоте сгорания)	4210 кВт
Теплота дополнительного топлива	442 кВт
Электрическая энергия, выдаваемая батареями (постоянное напряжение)	2610 кВт
Затраты на привод водяного насоса и компрессора для подачи газобразного топлива	23 кВт
Коэффициент преобразования энергии в батарее топливных элементов	61,5 %
Полезная мощность турбины	1615 кВт
Мощность, потребляемая компрессором	985 кВт
Суммарная мощность, выдаваемая установкой с учетом внутренних потерь	3,1 МВт
Суммарный КПД по низшей теплоте сгорания	66 %

Из рассмотрения приведенных схем следует, что создание энергетических установок на основе топливных элементов невозможно без решения ряда чисто теплотехнических проблем: выбор оптимальной схемы установки, создание высокотемпературных теплообменников, эффективных горелочных устройств и т. д. Проблема использования топливных элементов является комплексной, требующей решения электрохимических, материаловедческих и теплоэнергетических вопросов.

Вопросы к главе 7

1. Где реализовано прямое превращение химической энергии топлива в электричество?
2. Какова схема простейшего кислород-водородного топливного элемента?
3. Какие типы топливных элементов разработаны, в чем их сходства и различия?
4. Какие типы топливных элементов предпочтительнее использовать для стационарной энергетики?
5. Как рассчитать ЭДС идеального топливного элемента?
6. За счет чего происходит выработка электрического тока в топливных элементах?
7. От чего зависит КПД энергетической установки на топливных элементах?
8. Какие бывают потери в единичном топливном элементе?
9. Как влияет температура и давление на мощность элементов?
10. Какие способы получения синтез-газа бывают в энергетических установках на твердооксидных топливных элементах?
11. Каковы основные компоненты единичных топливных элементов?
12. Что такое граница сажеобразования, для каких случаев ее необходимо определять?

Глава 8.

СОВМЕСТНЫЙ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС

8.1. Вводные замечания

Диффузионный j и тепловой q потоки возникают в результате наличия в газе градиентов концентрации и температуры. Не следует при этом думать, что j зависит только от градиента концентрации, а q — только от градиента температуры. Напротив, каждый из этих потоков зависит, вообще говоря, от обоих указанных градиентов. Нагляднее всего это можно проиллюстрировать на примере *диффузионной теплопроводности*. В изотермической среде, состоящей из двух компонентов, диффузионный поток по закону Фика $j_i = -D \cdot \nabla c_i$, где D — коэффициент диффузии, а ∇c_i — градиент концентрации данного компонента, выраженной, положим, в кг/м³. Выразим абсолютные концентрации через относительные массовые: $c_i = g_i \rho$, где ρ — плотность газа. Поскольку $g_1 + g_2 = 1$, то $\nabla g_1 = -\nabla g_2$. Коэффициент диффузии обоих компонентов в бинарной смеси одинаков. Следовательно, $j_1 = -j_2$, т. е. встречные массовые потоки обоих компонентов одинаковы.

Если удельные теплоемкости компонентов различны, то в неизотермической среде поток компонента с большей теплоемкостью перенесет теплоты больше, чем встречный поток. Этот перенос теплоты суммируется с переносом «обычной» теплопроводностью, вызванной тепловым движением молекул. Поэтому в неподвижной бинарной смеси тепловой поток перпендикулярно выбранной неподвижной поверхности равен при постоянном давлении $q = -\lambda \nabla t + j_1 h_1 - j_2 h_2 = -\lambda \nabla t - \rho D \nabla g_1 t(c_{p_1} - c_{p_2})$, поскольку в бинарной смеси $D_1 = D_2 = D$, а $\nabla g_1 = -\nabla g_2$.

Существует и обратный эффект: диффузия в многокомпонентной смеси под действием градиента температуры. Этот эффект называется *термодиффузией*. Опуская достаточно сложные выкладки, приведем окончательное выражение для диффузионного потока

$$j = -\rho D \left(\nabla g + \frac{K_T}{T} \nabla T \right).$$

Строго говоря, потоки j и q зависят и от градиента давления, но т. к. импульс давления распространяется со скоростью звука, то при небольших скоростях газа существенных градиентов давления не возникает, поэтому влияние его градиента рассматривать не будем¹⁰.

Термодиффузионное отношение K_T в бинарной смеси по данным [18] максимально в эквимолекулярной смеси и равно $K_{T, \text{макс}} \cong 0,125(\mu_1 - \mu_2) / (\mu_1 + \mu_2)$. При уменьшении концентрации любого компонента по сравнению с оптимальной до нуля величина K_T уменьшается тоже до нуля, поскольку в однокомпонентном газе диффузии, естественно, не существует. Для водяного пара ($\mu = 18$ кг/кмоль) в воздухе ($\mu \cong 29$) величина $K_{T, \text{макс}} \cong 0,03$, а при небольшой концентрации пара — еще меньше. Вообще термодиффузию учитывают лишь в специфических случаях (при больших градиентах температуры).

8.2. Аналогия процессов переноса теплоты и массы, осуществляемых раздельно

Распространение теплоты в неподвижной сплошной среде принято описывать уравнением Фурье

$$q = -\lambda \nabla t, \quad (8.1)$$

где q — плотность теплового потока, λ — коэффициент теплопроводности среды, ∇t — градиент температуры. На его базе получают стационарное уравнение переноса энергии в движущейся среде [29]

¹⁰ Влияние градиента давления на диффузию (барродиффузия) учитывают при расчете суперцентрифуг, в которых за счет центробежных сил создаются большие градиенты давления.

$$\mathbf{w} \cdot \nabla t = \frac{\lambda}{\rho c_p} \nabla^2 t, \quad (8.2)$$

где $\lambda / (\rho c_p) = a$ — коэффициент температуропроводности.

В декартовых координатах:

$$\mathbf{w} \cdot \nabla t = w_x \frac{dt}{dx} + w_y \frac{dt}{dy} + w_z \frac{dt}{dz}; \quad \nabla^2 t = \frac{d^2 t}{dx^2} + \frac{d^2 t}{dy^2} + \frac{d^2 t}{dz^2}.$$

При введении безразмерных температуры и вектора скорости $\mathbf{W} = \mathbf{w}/w_\infty$, $\theta = (t - t_\infty)/(t_0 - t_\infty)$, где t_0 и t_∞ — температуры стенки и в ядре потока, а w_∞ — определяющая скорость, уравнение (8.2) приобретает вид

$$\text{Re} \cdot \mathbf{W} \cdot \nabla \theta = \nabla^2 \theta. \quad (8.3)$$

$\text{Re} = w_\infty l / a$, где l — определяющий размер.

Граничное условие в размерном и безразмерном виде записывается так

$$\alpha = -\frac{\lambda}{t_0 - t_\infty} \nabla t; \quad \text{Nu} = -(\nabla \theta)_F, \quad (8.4)$$

где α — коэффициент теплоотдачи от поверхности к сплошной среде, а градиент температуры среды определяется у поверхности, на что указывает индекс «F»; $\text{Nu} = \alpha l / \lambda$.

Уравнение стационарного движения в размерной и безразмерной формах имеет вид [30]

$$(\mathbf{w} \nabla) \mathbf{w} = \nu \nabla^2 \mathbf{w}; \quad \text{Re} (\mathbf{W} \nabla) \mathbf{W} = \nabla^2 \mathbf{W}, \quad (8.5)$$

где ν — кинематический коэффициент вязкости, $\text{Re} = w_\infty l / \nu$. $(\mathbf{W} \nabla) \mathbf{W}$ представляет собой компактную запись для трех проекций вектора безразмерной скорости, которая в развернутом виде имеет вид в декартовых координатах: $\mathbf{W}_i \frac{d\mathbf{W}_i}{dx} + \mathbf{W}_i \frac{d\mathbf{W}_i}{dy} + \mathbf{W}_i \frac{d\mathbf{W}_i}{dz}$, $i = x, y, z$.

Граничное условие для уравнения (8.5) получают из гипотезы прилипания $\mathbf{W}_F = 0$.

Вместе с уравнением неразрывности, в стационарном случае не дающим безразмерных комплексов, уравнения (8.3) и (8.5) с их граничными условиями образуют замкнутую систему, решение которой для заданных конкретных условий имеет вид:

$$\text{Nu} = f(\text{Re} \cdot \text{Pe}). \quad (8.6)$$

Поскольку $\text{Pe} = \text{Re} \cdot \text{Pr}$, где $\text{Pr} = \nu / a$, уравнение (8.6) обычно заменяют более удобным

$$\text{Nu} = \varphi(\text{Re} \cdot \text{Pr}), \quad (8.7)$$

Диффузионный поток j в неподвижной среде описывается законом Фика

$$j = -D \nabla c, \quad (8.8)$$

где D — коэффициент диффузии, а c — массовая концентрация диффундирующего компонента.

Уравнение (8.8) аналогично уравнению (8.1), следовательно, на его базе получается такое же уравнение, как и уравнение (8.3):

$$\text{Pe}_d \cdot \mathbf{W} \cdot \nabla M = \nabla^2 M, \quad (8.9)$$

где $\text{Pe}_d = w_\infty l / D$; $M = (c - c_\infty) / (c_0 - c_\infty)$; c_0 и c_∞ — массовая концентрация диффундирующего компонента у поверхности и вдали от нее.

Уравнение движения (8.5) остается без изменения. Поскольку уравнения (8.9) и (8.3) для тепловой и диффузионной задач выглядят одинаково и для обеих задач пригодно уравнение (8.5), принято считать, что между распространением теплоты и массы существует полная аналогия. Однако, это не совсем так. Дело в том, что при стационарной диффузии появляется так называемый *стефановский поток*, которого нет в случае теплообмена, не осложненного массообменом. Диффузия — это всегда взаимный процесс. Например, в двухкомпонентной системе, состоящей из сухого газа и пара,

$$-D \frac{dc_n}{dx} = -D \frac{dc_{с.г.}}{dx}. \quad (8.10)$$

Рассмотрим испарение жидкости в парогазовую среду [29]. Концентрация пара изменяется от значения $c_{п.о}$ на поверхности испаряющейся жидкости до значения $c_{п.∞}$ вдали от поверхности. Пар диффундирует от поверхности в парогазовую среду, а навстречу ему, в соответствии с равенством (8.10), диффундирует сухой газ. В стационарном режиме он не может скапливаться у поверхности, поэтому диффузионное перемещение его к поверхности испарения должно компенсироваться конвективным потоком парогазовой смеси, направленным от этой поверхности. Этот поток называется *стефановским*. Прими-

тивно говоря, это — ветер, который дует от поверхности испарения, неся в себе и пар, и сухой газ. Он аналогичен потоку газа, вдуваемого через пористую поверхность (для ее охлаждения). По величине он обычно невелик, поскольку возникает вследствие диффузии, а это — процесс медленный. Но он имеется и у поверхности, где нормальная к ней скорость тоже мала. (При конденсации пара на поверхности стефановский поток направлен из объема парогазовой смеси к поверхности. Содержащийся в нем пар конденсируется на ней вместе с паром, подводимым диффузией, а сухой газ с помощью диффузии возвращается в объем смеси).

Введем, следуя [29], относительные массовые концентрации, обозначив их через g_i (чтобы не путать с мольными): $c_r = \rho g_r$; $c_n = \rho g_n$, где ρ — плотность парогазовой смеси.

У поверхности суммарный поток пара равен сумме диффузионного и конвективного:

$$j_{n,F} = -\rho D \left(\frac{\partial g_n}{\partial n} \right)_F + \rho g_n w_{c.n,F}. \quad (8.11)$$

Здесь через n обозначена нормаль к поверхности, а через $w_{c.n,F}$ — скорость стефановского потока у поверхности. Суммарный поток сухого газа $j_{r,F}$ у поверхности жидкости равен нулю:

$$j_{r,F} = -\rho D \left(\frac{\partial g_r}{\partial n} \right)_F + \rho g_{r,F} w_{c.n,F} = 0.$$

Учитывая, что $g_r + g_n = 1$, из этого уравнения получаем

$$w_{c.n,F} = -\frac{D}{g_{r,F}} \left(\frac{\partial g_n}{\partial n} \right)_F. \quad (8.12)$$

Подставив полученное значение скорости стефановского потока у поверхности в уравнение (8.11), запишем:

$$j_{n,F} = -\rho D \left(\frac{g_n + g_r}{g_r} \right)_F \left(\frac{\partial g_n}{\partial n} \right)_F = -\rho D \frac{1}{g_{r,F}} \left(\frac{\partial g_n}{\partial n} \right)_F. \quad (8.13)$$

Эта формула отличается от формулы (8.8) закона Фика множителем $1/g_{r,F} = 1/(1 - g_{n,F})$, учитывающим наличие источника одного из компонентов (в данном случае — пара) у поверхности (при конденсации пара из парогазовой смеси этот коэффициент учитывает сток компонента).

По аналогии с теплообменом поток массы от стенки к парогазовой среде рассчитывают по формуле, которая, как увидим дальше, верна при отсутствии влияния стефановского потока:

$$j_F = \beta(c_0 - c_\infty) = \beta\rho(g_0 - g_\infty). \quad (8.14)$$

Приравнивая потоки от поверхности, записанные по формулам (8.13) и (8.14) с заменой индекса «F», означающего любую поверхность, на индекс «0», означающий данную, получим граничное условие для уравнения переноса массы (8.9)

$$\beta = -D \frac{1}{1 - g_{п,0}} \left(\frac{\partial g_{п}}{\partial n} \right)_0. \quad (8.15)$$

Или в безразмерном виде

$$\text{Nu}_д = -\frac{\nabla g_{п,0}}{1 - g_{п,0}}, \text{ где } \text{Nu}_д = \frac{\beta D}{l}. \quad (8.16)$$

Оно отличается от соответствующего граничного условия (8.4) для уравнения переноса энергии наличием в знаменателе члена $(1 - g_{п,0})$, как раз и учитывающего влияние стефановского потока.

В ряде работ вводят комплекс $\text{Nu}'_д = \text{Nu}_д (1 - g_{п,0})$, тогда граничное условие (8.16) запишется аналогично условию (8.4)

$$\text{Nu}'_д = -\nabla g_{п,0}. \quad (8.17)$$

Но полной аналогии уравнений $\text{Nu} = f(\text{Re} \cdot \text{Pr})$ и $\text{Nu}'_д = \varphi(\text{Re} \cdot \text{Pr}_д)$ все равно не будет, поскольку сами уравнения движения и переноса массы не учитывают стефановского потока.

Проще всего это проиллюстрировать на примере плоского слоя газа между двумя поверхностями с температурами t_0 и t_∞ , который можно рассматривать как приведенную пленку. При отсутствии массообмена газ между поверхностями неподвижен. Тепловой поток от одной поверхности к другой $q = \lambda(t_0 - t_\infty) / \delta$, где δ — расстояние между ними. Температура между поверхностями меняется по линейному закону. В случае массообмена в уравнениях энергии и переноса нужно учитывать наличие стефановского потока, скорость которого [29]

$$w_{с.п} = -\frac{D}{\delta} \ln \frac{1 - g_\infty}{1 - g_0}. \quad (8.18)$$

В связи с этим концентрация между поверхностями меняется по логарифмическому закону, как увидим дальше.

Приближенная аналогия между процессами теплообмена и массообмена соблюдается, когда можно пренебречь влиянием стефановского потока, т. е. относительная массовая концентрация диффундирующего компонента g_0 у поверхности, на которой он образуется, много меньше единицы (при этом, естественно, $g_\infty < g_0$), например, при сублимации нафталина в воздухе. Слово «приближенное» в этом случае имеет тот смысл, что теплофизические константы (плотность, коэффициент температуропроводности в тепловой задаче, коэффициент диффузии — в диффузионной) по-разному меняются по толщине пограничного слоя, а мы их принимали постоянными. Это обстоятельство сказывается лишь при больших разностях температур и концентраций соответственно.

8.3. Теплообмен, осложненный массообменом

При анализе переноса массы в неизотермическом слое, прежде всего, возникает вопрос о выборе концентрации, использование которой позволит наиболее просто решить конкретную задачу. Формула Фика (8.8) для этого не годится, т. к. абсолютная концентрация c_i данного компонента зависит не только от его доли в смеси, но и от температуры. Поэтому в [29], например, как и во многих других источниках, используется относительная массовая g_i , кг/кг, концентрация. Подставив в выражение (8.8) $c_i = g_i \rho$ и продифференцировав $j_i = -D \nabla(g_i \rho)$, считая $D = \text{const}$, получим $j_i = -D \rho \nabla g_i - D g_i \nabla \rho$. Обычно уравнения движения, да и энергии, решают, принимая для простоты $\rho = \text{const}$. В таком случае закон Фика для неизотермических условий записывается в форме

$$j_i = -\rho D \nabla g_i. \quad (8.19)$$

Исходя из такой записи, в [29] получено уравнение переноса энергии в парогазовой смеси, которое для стационарного случая имеет вид:

$$\mathbf{w} \nabla t = \frac{\lambda}{\rho c_p} \nabla^2 t + \frac{c_n - c_{с.г}}{\rho c_p} \rho D \nabla g \nabla t, \quad (8.20)$$

где c_n , $c_{с.г}$ и c_p — удельные массовые теплоемкости пара, сухого газа и парогазовой смеси при данной температуре. Понятно, что оно при-

годно и для любой другой бинарной системы. Второй член в правой части представляет собой диффузионный перенос теплоты, о котором говорилось в § 8.1.

В безразмерном виде уравнение (8.20) запишется так:

$$\text{Pe} \mathbf{W} \nabla \theta = \nabla \theta^2 + B \nabla M \nabla \theta, \quad (8.21)$$

где комплекс $B = \frac{c_{\text{п}} - c_{\text{с.г}}}{\rho c_p} \frac{D}{a} (g_0 - g_{\infty})$ учитывает различие удельных те-

плоемкостей взаимно диффундирующих компонентов смеси. Уравнение (8.21) отличается от уравнения переноса теплоты (8.3) не только наличием комплекса B , но и тем, что при расшифровке конвективного члена (левая часть уравнения) необходимо учитывать перенос теплоты стефановским потоком, равным $w_{\text{с.п}} \rho c_p \nabla t$. Этот перенос необходимо учесть и в граничных условиях. Конкретнее этот вопрос будет рассмотрен в § 8.4.

Уравнение переноса массы (8.9) остается практически тем же с заменой абсолютных концентраций c на относительные g и с учетом стефановского потока при расшифровке конвективного члена. Граничные условия (8.16) и (8.17) остаются в силе. Уравнение движения (8.5) не меняется, но граничные условия для него должны учитывать наличие стефановского потока, т. е. условие равенства нулю нормальной скорости на поверхности заменяется на $w_{\text{норм, F}} = w_{\text{с.п, F}}$.

Решение диффузионных задач с использованием относительной массовой концентрации g_i называется в [30, 31] решением *в системе центра масс*. Как уже говорилось, в бинарной системе встречные потоки диффундирующих веществ равны друг другу. Весь вопрос в том, о каких потоках идет речь. Поскольку $g_1 + g_2 = 1$, то $\frac{dg_1}{dy} = -\frac{dg_2}{dy}$, где y — любое выбранное направление. В соответствии с формулой (8.19) $j = -D\rho \frac{dg_1}{dy} = -D\rho \frac{dg_2}{dy}$. Следовательно, при данном выборе речь идет

о равенстве (по абсолютной величине) встречных *массовых* потоков (в $\text{кг}/\text{м}^2 \text{ с}$, поскольку g_i измеряется в $\text{кг}/\text{кг}$). При этом объемные потоки в $\text{м}^3/\text{м}^2 \text{ с}$, т. е. встречные конвективные скорости диффундирующих компонентов (в $\text{м}/\text{с}$) не будут равны друг другу, т. к. компоненты имеют разные плотности. При одинаковых массах переносимых навстречу друг другу компонентов переносимые ими объемы будут раз-

личными. Проще говоря, расчет ведется относительно плоскости (в одномерном случае), через которую нет переноса массы. Но суммарная конвективная скорость газа поперек этой плоскости не равна нулю, т. е. газ движется в сторону, в которую диффундируют более легкие частицы.

Широкое распространение, которое нашло решение задач в системе центра масс, объясняется тем, что в этой системе обычно записывают уравнения неразрывности и движения, т. к. при их выводе используется количество движения, равное произведению массы на скорость, т. е. фактически конвективная скорость w есть полный импульс единицы массы жидкости [30]. Такой подход неудобен для решения диффузионных задач для смесей, ограниченных неподвижными поверхностями, поскольку конвективный поток жидкости (газа) сквозь них отсутствует.

Для решения диффузионных задач в неподвижном газе удобнее представить диффузионный поток пропорциональным градиенту не массовых, а относительных объемных концентраций r_i [31]:

$$j = -D' \frac{dr}{dy}, \text{ где } D' = \frac{D}{V_\mu} = \frac{p}{RT} D, \text{ а } V_\mu - \text{объем моля данного газа. В этом}$$

случае поток будет выражаться в молях на м^2 в секунду. Поскольку при взаимной диффузии $\frac{dr_1}{dy} = -\frac{dr_2}{dy}$, то встречные диффузионные потоки,

выраженные в $\text{моль}/\text{м}^2 \text{ с}$, равны друг другу, а поскольку в моле любого идеального газа при данных давлении и температуре содержится одинаковое число частиц ($6,02252 \cdot 10^{26}$ в одном киломоле при Н.Ф.У — число Авогадро), то суммарного переноса числа частиц через неподвижную плоскость, относительно которой определяются потоки, не будет, т. е. конвективная скорость поперек этой плоскости будет равна нулю, также как и у неподвижной поверхности, с которой соприкасается газ. Такой подход называется расчетом в системе центра частиц [30, 31].

При диффузии пара через слой неподвижного сухого газа этот подход тоже неудобен из-за стефановского потока, создающего конвективную скорость.

Для бинарной смеси Максвелл предложил изящный метод, в котором стефановский поток вообще не вводится в явном виде. Он рассматривал бинарную смесь как два направленных навстречу друг дру-

гу взаимопроникающих потоков, каждый из которых движется со своей скоростью w_i . Величина каждого потока в выбранной системе отсчета равна в соответствии с законом Фика $j_i = -D\nabla c_i$, а скорость каждого потока, соответственно [18]¹¹

$$w_1 = -\frac{D}{c_1} \nabla c_1 + w,$$

$$w_2 = -\frac{D}{c_2} \nabla c_2 + w,$$

где w — скорость движения смеси, одинаковая для обоих компонентов. Вычитая почленно одно уравнение из другого, с учетом того, что $\nabla c_1 = -\nabla c_2$, а $c_i = \rho r_i \mu_i / \mu$, где μ — молярная масса смеси, получим скорость одного компонента относительно другого: $w_1 - w_2 = -\frac{D\nabla r_1}{r_1(1-r_1)}$.

Этот метод очень удобен в случае, когда один из компонентов неподвижен ($w_2 = 0$). Тогда поток первого компонента в лабораторной системе координат (т. е. относительно неподвижного компонента, а следовательно, и неподвижных поверхностей, которые его ограничивают), будет равен, кг/(м² с).

$$j_1 = w_1 c_1 = -\frac{D\nabla r_1}{1-r_1} \mu_1 \frac{\rho}{\mu}. \quad (8.22)$$

Запишем эту формулу для одномерной диффузии пара в неподвижном сухом газе, кмоль/(м² с), имея в виду, что $(\mu / \rho) = V_\mu$:

$$j_\pi = -\frac{D}{(1-r_\pi)V_\mu} \frac{dr_\pi}{dy}. \quad (8.23)$$

В книге [31] эта формула называется формулой Хитторфа.

¹¹ Массовый поток жидкости, скажем, в трубе, $j = \rho w$, где w ее скорость, а ρ — плотность. Абсолютная концентрация c_i имеет смысл плотности (кг/м³). На основании этого записаны формулы для w_i . Поскольку работы Стефана, опубликованные во второй половине 19-го века, сейчас труднодоступны, в журнале Chemical Engineering Science, 2012, V. 75, p. 279–281 приведена одна из его статей, в которой использован описываемый метод.

8.4. Стационарный тепломассоперенос через плоский газовый слой (направления потоков массы и теплоты совпадают)

Стационарный процесс диффузии всегда связан с образованием диффундирующего вещества в одном месте и его «исчезновением», либо уносом его потоком в другом. Рассмотрим канонический случай: перенос теплоты через слой смеси пара и сухого газа между двумя поверхностями (рис. 8.1). Величину зазора между поверхностями δ по предложению Л. Прандтля можно рассматривать в качестве толщины приведенной пленки при тепло- и массообмене. Задача одномерна, скорость смеси вдоль поверхности равна нулю. Левая поверхность служит источником пара, который диффундирует к правой поверхности, служащей для него стоком (на ней он конденсируется). Для сухого газа поверхности непроницаемы. Поскольку сухой газ неподвижен, воспользуемся формулой (8.23).

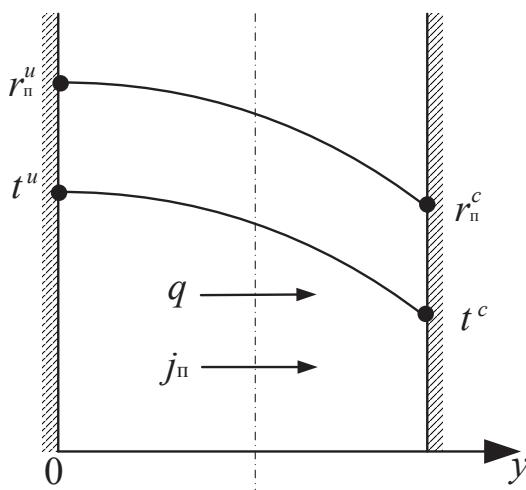


Рис. 8.1. Изменение температуры и концентрации пара по толщине приведенной пленки, когда направления потоков массы и теплоты совпадают

Коэффициент диффузии и мольный объем изменяются в зависимости от координаты y в связи с изменением температуры по толщине приведенной пленки (рис. 8.1), но эти изменения частично компенсируют друг друга. Принимая, как обычно, $D/\bar{V}_\mu = \text{const}$ или используя среднее значение этого отношения, перепишем выражение (8.23) в виде

$$j_{\pi} = - \frac{D}{(1 - r_{\pi}) \bar{V}_{\mu}} \frac{dr_{\pi}}{dy} \quad (8.24)$$

и, учитывая, что в стационарном режиме поток пара j_{π} не зависит от y , получим дифференциальное уравнение с разделенными переменными. Введем безразмерную координату $Y = y/\delta$ и граничное условие: при $Y = 0$ $r_{\pi} = r_{\pi}^u$ (индекс «u» означает «источник пара»).

Перепишем уравнение (8.24)

$$\frac{d(1 - r_{\pi})}{1 - r_{\pi}} = j_{\pi} \frac{\bar{V}_{\mu} \delta}{D} dy.$$

Его интегрирование дает

$$\ln(1 - r_{\pi}) = j_{\pi} \frac{\delta \bar{V}_{\mu}}{D} Y + C.$$

Используя граничное условие, найдем константу интегрирования $C = \ln(1 - r_{\pi}^u)$ и, подставив ее в уравнение, получим

$$\ln \frac{1 - r_{\pi}}{1 - r_{\pi}^u} = j_{\pi} \frac{\bar{V}_{\mu} \delta}{D} Y. \quad (8.25)$$

Из этого уравнения видно, что концентрация пара меняется по толщине пленки не по линейному закону, как это было бы при отсутствии стефановского потока, а по логарифмическому.

При $Y = 1$ $r_{\pi} = r_{\pi}^c$ (индекс «c» означает «сток пара»), следовательно,

$$\ln \frac{1 - r_{\pi}^c}{1 - r_{\pi}^u} = j_{\pi} \frac{\delta \bar{V}_{\mu}}{D}; \quad j_{\pi} = \frac{D}{\mu \delta} \rho \ln \frac{1 - r_{\pi}^c}{1 - r_{\pi}^u}, \quad \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2 \text{с}}. \quad (8.26)$$

Формула (8.14), строго говоря, не учитывает стефановского потока. Выразив в ней абсолютные концентрации через относительные объемные ($c_i = \rho r_{i\mu_i} / \mu$), запишем ее применительно к рассматриваемому случаю

$$j_{\pi} = \beta \frac{\rho \mu_{\pi}}{\mu} (r_{\pi}^u - r_{\pi}^c), \quad \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \text{с}}. \quad (8.27)$$

При отсутствии стефановского потока коэффициент массопереноса через плоский слой газа $\beta = D / \delta$ (аналогично коэффициенту теплопереноса $\alpha = \lambda / \delta$). Поделив правую часть уравнения (8.26) на правую часть выражения (8.27) и на μ_{π} (учитывая, что (8.26) дает поток в ки-

ломолях пара) и заменив β на D/δ , получим поправочный коэффициент K_j к формуле (8.27), учитывающий влияние стефановского потока на β ,

$$K_j = \frac{1}{r_{\pi}^u - r_{\pi}^c} \ln \left(\frac{1 - r_{\pi}^c}{1 - r_{\pi}^u} \right). \quad (8.28)$$

Разложив логарифм в ряд ($\ln x = (x - 1) - 0,5(x - 1)^2 + \dots$) [32] и ограничившись первым членом при значении x , близком к единице, получим $K_j = (1 - r_{\pi}^u)^{-1}$. При отсутствии влияния стефановского потока ($r_{\pi}^u \rightarrow 0$) величина $K_j = 1$, с увеличением разности ($r_{\pi}^u - r_{\pi}^c$) она возрастает.

Теперь найдем изменение температуры по толщине приведенной пленки и тепловой поток, передаваемый от одной поверхности к другой. Будем рассматривать изображенный на рис. 8.1 случай, когда направления потоков массы и теплоты совпадают.

От поверхности с индексом «и», парогазовой смеси, за счет теплопроводности передается тепловой поток $q_u = -\lambda \nabla t|_{y=0}$. Уходящий от поверхности пар в тепловом отношении с ней не взаимодействует, т. к. он имеет температуру, равную температуре поверхности t_u (теплота фазового перехода на этом этапе не учитывается). Фильтруясь сквозь сухой газ, он охлаждается, как это видно из рис. 8.1, передавая теплоту неподвижному сухому газу. Пройдя от одной поверхности до другой, поток пара, выраженный в кмоль/м² с, отдаст теплоту, равную $j_{\pi}(\mu_{\pi}c_{\pi})_p(t_u - t_c)$. С поверхностью с индексом «с» пар тоже не взаимодействует в тепловом отношении, т. к. его температура равна t_c . Парогазовая смесь отдает ей теплоту только теплопроводностью $q_c = -\lambda \nabla t|_{y=\delta}$. Т. к. в стационарном режиме тепловой поток по толщине приведенной пленки не меняется, то

$$q = -\lambda \frac{dt}{dy} \Big|_{y=0} + j_{\pi}(\mu_{\pi}c_{\pi})_p(t_u - t_c) = -\lambda \frac{dt}{dy} \Big|_{y=\delta}.$$

В произвольном сечении y тепловой поток за счет теплопроводности равен $\left(-\lambda \frac{dt}{dy}\right)$. Кроме того, через это сечение конвекцией переносится теплота пара, еще не охладившегося до t_c , равная $j_{\pi}(\mu_{\pi}c_{\pi})_p(t - t_c)$.

Суммарный тепловой поток через это сечение

$$q = -\lambda \frac{dt}{dy} + j_{\pi} (\mu_{\pi} c_{\pi})_p (t - t_c). \quad (8.29)$$

Введя безразмерные температуру $\theta = (t - t_c) / (t_u - t_c)$, координату $Y = y / \delta$ и комплекс Стефана $Sf = \frac{j_{\pi} (\mu_{\pi} c_{\pi}) \delta}{\lambda}$, перепишем уравнение (8.29)

$$q = -\frac{\lambda (t_u - t_c)}{\delta} \frac{d\theta}{dY} + j_{\pi} (\mu_{\pi} c_{\pi}) (t_u - t_c) \theta,$$

или

$$\frac{d\theta}{dY} = Sf \theta - q \frac{\delta}{\lambda (t_u - t_c)}. \quad (8.30)$$

Введем $z = Sf \theta - q \frac{\delta}{\lambda (t_u - t_c)}$; $dz = Sf d\theta$.

Тогда уравнение (8.30) примет вид

$$\frac{1}{Sf} \frac{dz}{dY} = z \text{ или } \frac{dz}{z} = Sf dY. \quad (8.31)$$

Его общий интеграл $\ln z = Sf Y + C$.

При $Y = 0$: $t = t_u$; $\theta = 1$; $z_u = Sf - \frac{q\delta}{\lambda (t_u - t_c)}$, откуда $C = \ln \left(Sf - \frac{q\delta}{\lambda (t_u - t_c)} \right)$.

Подставляя постоянную интегрирования в общий интеграл, найдем частное решение

$$\ln \left(\frac{Sf \theta - q \frac{\delta}{\lambda (t_u - t_c)}}{Sf - q \frac{\delta}{\lambda (t_u - t_c)}} \right) = Sf Y. \quad (8.32)$$

При $Y = 1$: $t = t_c$; $\theta = 0$. Меняя знаки в дроби и потенцируя уравнение (8.32), запишем выражение

$$\frac{q \frac{\delta}{\lambda (t_u - t_c)}}{q \frac{\delta}{\lambda (t_u - t_c)} - Sf} = \exp Sf; \quad q \left[\frac{\delta}{\lambda (t_u - t_c)} \exp Sf - \frac{\delta}{\lambda (t_u - t_c)} \right] = Sf \exp Sf,$$

Откуда

$$q = \frac{\lambda}{\delta} (t_u - t_c) \frac{Sf \exp Sf}{\exp Sf - 1}. \quad (8.33)$$

Попутно заметим, что продифференцировав левую и правую части уравнения (8.29) по y , получим, учитывая, что $q = \text{const}$:

$$\frac{\lambda}{\delta} \frac{d^2 t}{dY^2} = j_{\pi} (\mu_{\pi} c_{\pi})_p \frac{dt}{dY}. \quad (8.34)$$

Уравнение (8.34) представляет собой одномерное стационарное уравнение переноса энергии с конвективным членом, равным произведению плотности ρ_{π} пара при температуре и давлении смеси, умноженной на его массовую удельную теплоемкость c_{π} и скорость w , т. к. $j_{\pi} = \rho_{\pi} w / \mu_{\pi}$. Если сквозь поверхность вдувался бы не пар, а сухой газ, это уравнение превратилось бы в обычное уравнение одномерного стационарного переноса (Фурье – Кирхгофа). Решение уравнения (8.34) при заданных граничных условиях, естественно, приводит к формуле (8.33).

Подставляя выражение для плотности потока массы (8.27) в формулу для определения числа Стефана Sf , а также учитывая, что коэффициент теплопроводности $\lambda = a r_{c,p}$, где a и c_p — коэффициент температуропроводности и удельная массовая теплоемкость смеси при постоянном давлении, а $1 - r_{\pi} = r_{c,g}$, запишем

$$Sf = \frac{D \rho (\mu_{\pi} c_{\pi})_p}{\mu \lambda} \ln \frac{r_{c,g}^c}{r_{c,g}^u} = \frac{D (\mu_{\pi} c_{\pi})_p}{a \mu c_p} \ln \frac{r_c}{r_u}. \quad (8.35)$$

Подставляя формулу (8.35) в (8.33) и вводя безразмерный комплекс $A = \frac{D (\mu_{\pi} c_{\pi})_p}{a \mu c_p}$, получим после некоторых преобразований

$$q = \frac{\lambda}{\delta} (t_u - t_c) \frac{\left(\frac{r_{c,g}^c}{r_{c,g}^u} \right)^A}{\left(\frac{r_{c,g}^c}{r_{c,g}^u} \right)^A - 1} \ln \left(\frac{r_{c,g}^c}{r_{c,g}^u} \right)^A. \quad (8.36)$$

При отсутствии массообмена, то есть при $r_{c,g}^u = r_{c,g}^c$, с учетом того, что $\rho_{\pi} / \rho = \mu_{\pi} / \mu$:

$$q_{\lambda} = \frac{\lambda}{\delta} (t_u - t_c) = \frac{a \rho c_p}{\delta} (t_u - t_c). \quad (8.37)$$

Поделив почленно уравнение (8.36) на (8.37), получим коэффициент, учитывающий увеличение теплового потока за счет совпадающего с ним по направлению потока пара

$$K_q = \frac{q}{q_\lambda} = \frac{\left(\frac{r_{с.г}^c}{r_{с.г}^u}\right)^A}{\left(\frac{r_{с.г}^c}{r_{с.г}^u}\right)^A - 1} \ln \left(\frac{r_{с.г}^c}{r_{с.г}^u}\right)^A. \quad (8.38)$$

Если комплекс $\left(\frac{r_{с.г}^c}{r_{с.г}^u}\right)^A$ не сильно отличается от единицы, то, разложив логарифм в ряд Тейлора ($\ln x = (x - 1) - 0,5(x - 1)^2 + \dots$) и ограничившись первым членом, получим $K_q \cong \left(\frac{r_{с.г}^c}{r_{с.г}^u}\right)^A$. Из этого выражения четко видно, что тепловой поток увеличивается с увеличением комплекса $\left(\frac{r_{с.г}^c}{r_{с.г}^u}\right)^A$. Лучшее приближение дает формула, полученная путем разложения логарифма в другой ряд $\left(\ln x = \frac{x-1}{x} + \frac{1}{2}\left(\frac{x-1}{x}\right)^2 + \dots\right)$ [32] и удержания первых двух членов:

$$K_q = 1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{r_{с.г}^u}{r_{с.г}^c}\right).$$

Теплообмен при встречных потоках теплоты и пара будет рассмотрен в § 8.6.

8.5. Стационарный тепломассообмен между сферой и неограниченной средой

Рассмотрим другой канонический случай — испарение со сферической поверхности, помещенной в бесконечную парогазовую смесь при отсутствии естественной и вынужденной конвекции, когда температура этой поверхности t_u больше, чем окружающей среды t_c . Обозначим радиус-вектор через y (чтобы не путать с относительной объ-

емной концентрацией r), радиус сферы — δ . Тогда плотность потока пара относительно неподвижного сухого газа (и, соответственно, неподвижной поверхности сферы) выразится, как и для плоской задачи, формулой (8.24). На поверхности сферы плотность потока пара обозначим $j_{п, \delta}$. Так как сухой газ неподвижен, то поток пара должен быть обратно пропорциональным квадрату величины радиус-вектора. Введем безразмерный радиус $Y = y / \delta$. Подставляя в выражение (8.24) $j_{п} = j_{п, \delta} / Y^2$, получим

$$\frac{dY}{Y^2} = -\frac{D}{j_{п, \delta} \bar{V}_{\mu} \delta} \frac{dr_{п}}{(1-r_{п})} = \frac{D}{j_{п, \delta} \bar{V}_{\mu} \delta} \frac{d(1-r_{п})}{(1-r_{п})}. \quad (8.39)$$

Общий интеграл уравнения (8.39)

$$-\frac{1}{Y} = \frac{D}{\bar{V}_{\mu} \delta j_{п, \delta}} \ln(1-r_{п}) + C. \quad (8.40)$$

Постоянную интегрирования найдем из граничного условия: $r_{п} = r_{п}^c$ при $Y = \infty$. Подставив ее в уравнение (8.36), получим

$$\frac{D}{\bar{V}_{\mu} \delta j_{п, \delta}} \ln \frac{1-r_{п}^c}{1-r_{п}} = \frac{1}{Y}. \quad (8.41)$$

При $Y = 1$ величина $r_{п} = r_{п}^u$. Подставив эти значения в уравнение (8.41), получим формулу для удельного потока пара, уходящего от поверхности, в точности совпадающую со вторым уравнением (8.26).

Удельный тепловой поток q , проходящий через любую сферическую поверхность с температурой t и безразмерным радиусом $Y = y / \delta$, по-прежнему описывается уравнением (8.29). Поскольку теплота и масса в объеме газа нигде не производятся и не исчезают, потоки q и $j_{п}$ в стационарном случае должны быть обратно пропорциональны квадрату безразмерного радиуса. Подставим в уравнение (8.29) $q = q_{\delta} / Y^2$, $j_{п} = j_{п, \delta} / Y^2$ и приведем его к безразмерному виду ($\theta = (t - t_c) / (t_u - t_c)$; $Y = y / \delta$; $Sf = j_{п, \delta} (\mu c_{п})_p \delta / \lambda$):

$$\frac{\delta}{\lambda} \frac{q_{\delta}}{Y^2} = -(t_u - t_c) d\theta + \frac{dY}{Y^2} Sf (t_u - t_c) \theta.$$

Разделим переменные:
$$\frac{dY}{Y^2} = \frac{(t_u - t_c) d\theta}{Sf (t_u - t_c) \theta - \frac{\delta}{\lambda} q_{\delta}}.$$

Обозначив $z = Sf(t_u - t_c)\theta - \frac{\delta}{\lambda}q_\delta$; $Sf(t_u - t_c)d\theta = dz$, получим легко интегрируемое уравнение $\frac{dY}{Y^2} = \frac{1}{Sf} \frac{dz}{z}$.

Запишем его общий интеграл, заменив в нем после этого переменную z

$$-\frac{1}{Y} = \frac{\ln \left[Sf(t_u - t_c)\theta - \frac{\delta}{\lambda}q_\delta \right]}{Sf} + C. \quad (8.42)$$

Постоянную интегрирования найдем из граничного условия:

при $Y = 1$: $t = t_u$, $\theta = 1$, откуда $C = -1 - \frac{\ln \left[Sf(t_u - t_c) - \frac{\delta}{\lambda}q_\delta \right]}{Sf}$.

Подставляя постоянную интегрирования в общий интеграл (8.42), найдем связь между безразмерной температурой и величиной радиус-вектора в данной задаче

$$-\frac{1}{Y} = \frac{\ln \left[Sf(t_u - t_c)\theta - \frac{\delta}{\lambda}q_\delta \right]}{Sf} - 1 - \frac{\ln \left[Sf(t_u - t_c) - \frac{\delta}{\lambda}q_\delta \right]}{Sf}. \quad (8.43)$$

Чтобы найти тепловой поток q_δ , используем второе граничное условие: при $Y = \infty$, $t = t_c$, $\theta = 0$.

Подставив $\theta = 0$ и $Y = \infty$ в уравнение (8.43), получим после небольших преобразований уравнение $Sf = \ln \frac{\frac{\delta}{\lambda}q_\delta}{\frac{\delta}{\lambda}q_\delta - Sf(t_u - t_c)}$.

Его потенцирование даст после небольших алгебраических преобразований

$$q_\delta = \frac{\lambda}{\delta}(t_u - t_c) \frac{Sf \cdot \exp Sf}{\exp Sf - 1}. \quad (8.44)$$

Это решение совпадает с формулой (8.33) для теплопереноса через плоский слой, если в последнюю вместо q и j_n подставить q_δ и $j_{n,\delta}$ ¹². Со-

¹² Формулу (8.44) можно получить и путем решения уравнения Фурье — Кирхгофа (типа уравнения (8.34)), которое в сферических координатах имеет вид (в нашем одномерном случае) $j_n(\mu_n c_n)_p \frac{dt}{dy} = \frac{\lambda}{y^2} \left(y^2 \frac{dt}{dy} \right)$.

ответственно, и отношение удельных тепловых потоков от поверхности сферы при наличии и отсутствии массообмена $q_\delta / q_{\lambda,\delta}$ будет определяться формулой (8.38).

Такое совпадение решений для двух разных геометрических условий позволяет высказать предположение, что влияние массообмена на теплоотдачу при различных случаях обтекания тел потоком парогазовой смеси также можно оценить комплексом K_q , определяемым по формуле (8.38). Обоснованность такого предположения подтверждается и работой А. И. Леонтьева [33], в которой анализ влияния массообмена при $D = a$ и вдува/отсоса газа выполнен для пограничного слоя, образующегося при продольном обтекании пластины, а найденные соотношения хорошо описывают результаты, полученные при обтекании других тел.

В качестве примера рассчитаем теплоотдачу от влажных продуктов сгорания к стенке трубы, на которой конденсируется содержащийся в них пар при температуре стенки ниже температуры точки росы (в так называемых конденсационных котлах или теплообменниках для глубокой утилизации теплоты уходящих газов).

Температура стенки $t_c = 10^\circ\text{C}$, продуктов сгорания $t_u = 100^\circ\text{C}$ ($\lambda = 3,18 \cdot 10^{-2}$ Вт/(м·К), $\nu = 23,5 \cdot 10^{-6}$ м²/с; $\text{Pr} = 0,69$; $\rho_\pi = 0,589$ кг/м³; $\text{Pr}_d = 0,62 \cdot D/a = 1,174$; $\rho = 0,88$ кг/м³; $\mu c_p = 30,16$ кДж/(кмоль·К); $(\mu_\pi c_\pi)_p = 34,6$ кДж/(кмоль·К)) $r_{c,\Gamma}^u = 0,814$; $r_{c,\Gamma}^c = 0,987$.

Теплоотдачу при поперечном обтекании глубинных труб шахматного пучка при $\text{Re} = 10^3 \div 10^5$ рекомендуется рассчитывать по формуле [29] $\text{Nu} = 0,41 \text{Re}^{0,6} \text{Pr}^{0,33}$. При скорости продуктов сгорания в узком сечении пучка $w = 10$ м/с эта формула дает $\alpha_\lambda = 101,7$ Вт/(м²·К).

Поправка по формуле (8.38) $K_q = 1,135$, с ее учетом $\alpha = 115,5$ Вт/(м²·К).

Более существенное увеличение количества отданной стенке теплоты дает конденсация пара на ее поверхности. Поток сконденсировавшегося пара подсчитывают по формуле $j_\pi = \beta \rho_\pi (r_\pi^u - r_\pi^c)$. Поскольку в литературе нет формул для расчета Nu_d , подобных приведенной выше формуле для расчета Nu , поступим следующим образом.

В § 8.2 указано, что при отсутствии влияния стефановского потока между процессами теплообмена и массообмена существует аналогия. На основании этого посчитаем $\text{Nu}_d = 0,41 \text{Re}^{0,6} \text{Pr}^{0,33}$, откуда найдем коэффициент массоотдачи без учета стефановского потока $\beta_0 = 0,117$ м/с. Поправка по формуле (8.28) $K_j = 1,114$, следовательно,

в данных условиях $\beta_0 = 0,117 \cdot 1,114 = 0,13$ м/с, а поток пара на единицу поверхности $j_{\text{п}} = 0,13 \cdot 0,589(0,186 - 0,013) = 0,0132$ кг/(м² с). Суммарный тепловой поток, который получит поверхность при теплоте конденсации $\Delta h_{\text{ф.п}} = 2477$ кДж/кг, будет равен $q = \alpha(t_u - t_c) + j_{\text{п}} \Delta h_{\text{ф.п}} = 115,5(100 - 10)10^{-3} + 0,0132 \cdot 2477 = 43,2$ кВт/м². В этом примере конвекцией поверхность получает примерно 10 кВт/м² теплоты, а за счет конденсации пара — 33 кВт/м².

8.6. Стационарный тепломассоперенос через газовый слой (встречные потоки массы и теплоты)

Рассмотрим плоский слой. Пар, фильтрующийся сквозь неподвижный сухой газ, нагревается, забирая теплоту от газа. От поверхности с индексом «с» (сток пара) парогазовая смесь получает больше теплоты за счет теплопроводности, чем передает ее поверхности с индексом «u» (источник пара), поскольку часть ее затрачивается на нагрев встречного потока пара.

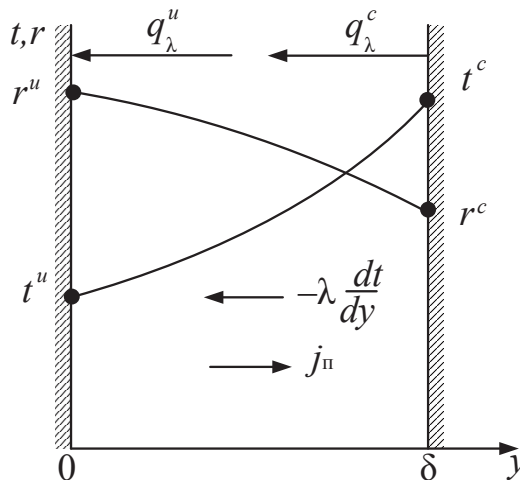


Рис. 8.2. Распределение температур и концентраций пара в плоском слое неподвижного газа при встречных потоках теплоты и массы пара

Для нахождения теплового потока, переданного поверхности «u», воспользуемся уравнением (8.34). Безразмерную температуру в дан-

ном случае удобнее определить по формуле $\theta = (t - t_u) / (t_c - t_u)$. Безразмерная координата $Y = y / \delta$ и число Стефана $Sf = j_n (\mu_n c_n) \delta / \lambda$ остаются прежними. Запишем уравнение (8.34) в безразмерном виде

$$-\frac{d^2\theta}{dY^2} + Sf \frac{d\theta}{dY} = 0.$$

Обозначив $\frac{d\theta}{dY} = Z$, получим уравнение с разделяющимися переменными

$$Sf \cdot dY = \frac{dZ}{Z},$$

общее решение которого имеет вид $\ln Z = Sf \cdot Y + C_1$.

Подставив $Z = \frac{d\theta}{dY}$ и спотенцировав, получим уравнение с разделенными переменными

$$d\theta = \exp(Sf \cdot Y) \exp C_1 dY.$$

Его интегрирование дает

$$\theta = \frac{\exp C_1}{Sf} \exp(Sf \cdot Y) + C_2. \quad (8.45)$$

При $Y = 0$: $t = t_u$, $\theta = 0$. Подставляя эти значения в выражение (8.45), запишем

$$\theta = \frac{\exp C_1}{Sf} + C_2. \quad (8.46)$$

При $Y = 1$: $t = t_c$, $\theta = 1$. Подставляя в формулу (8.45), имеем

$$1 = \frac{\exp C_1}{Sf} \exp Sf + C_2. \quad (8.47)$$

Вычитая почленно уравнение (8.46) из (8.47), найдем

$$\frac{\exp C_1}{Sf} = \frac{1}{\exp Sf - 1}.$$

Подставляя $\exp C_1 / Sf$ в уравнение (8.46), найдем

$$C_2 = -\frac{\exp C_1}{Sf} = -\frac{1}{\exp Sf - 1}.$$

С учетом найденных постоянных интегрирования уравнение (8.46) примет вид

$$\theta = \frac{\exp(Sf \cdot Y) - 1}{\exp Sf - 1}. \quad (8.48)$$

Тепловой поток, передаваемый теплопроводностью от парогазовой смеси к поверхности $Y = 0$, равен

$$q = -\lambda \frac{dt}{dy} \Big|_{y=0} = -\frac{(t_c - t_u)}{\delta} \frac{d\theta}{dY} \Big|_{Y=0} = -\frac{\lambda}{\delta} (t_c - t_u) \frac{Sf}{\exp Sf - 1}.$$

Подставим в число Стефана поток пара j_n из уравнения (8.26) и заменим $\lambda = a r c_p$:

$$Sf = \frac{j_n (\mu_n c_n) \delta}{\lambda} = \frac{D (\mu_n c_n)}{\mu a c_p} \ln \frac{1 - r_n^c}{1 - r_n^u} = \ln \left(\frac{r_{c,\Gamma}^c}{r_{c,\Gamma}^u} \right)^A,$$

где $A = \frac{D (\mu_n c_n)}{a \mu c_p}$, а $r_{c,\Gamma} = 1 - r_n$ — относительная объемная концентрация сухих газов. Тогда уравнение для теплового потока запишется окончательно

$$q = -\frac{\lambda}{\delta} (t_c - t_u) \frac{\ln \left(\frac{r_{c,\Gamma}^c}{r_{c,\Gamma}^u} \right)^A}{\left(\frac{r_{c,\Gamma}^c}{r_{c,\Gamma}^u} \right)^A - 1}. \quad (8.49)$$

Если стефановского потока нет ($r_{c,\Gamma}^c = r_{c,\Gamma}^u$), то, раскрывая неопределенность, получим $q_\lambda = -\lambda (t_c - t_u) / \delta$. Минус указывает на то, что тепловой поток направлен в отрицательную сторону оси y . Отношение q/q_λ в случае встречных потоков теплоты и массы оказывается меньше единицы

$$K_q = \frac{q}{q_\lambda} = \frac{\ln \left(\frac{r_{c,\Gamma}^c}{r_{c,\Gamma}^u} \right)^A}{\left(\frac{r_{c,\Gamma}^c}{r_{c,\Gamma}^u} \right)^A - 1}.$$

Это особенно наглядно видно, если комплекс $\left(\frac{r_{c,\Gamma}^c}{r_{c,\Gamma}^u} \right)^A$ не сильно отличается от единицы. Тогда разложив логарифм в ряд

$$\left(\ln x = \frac{x-1}{x} + \frac{1}{2} \left(\frac{x-1}{x} \right)^2 + \dots \right) \text{ и удержав первый член, получим: } K_q \cong \left(\frac{r_{c.g}^u}{r_{c.g}^c} \right)^A.$$

Поскольку отношение $(r_{c.g}^u / r_{c.g}^c) < 1$, следовательно, поток пара, направленный от поверхности к газу, уменьшает интенсивность теплоотдачи к этой поверхности.

Для теплового потока q_δ к сферической поверхности, помещенной в бесконечную среду неподвижного (кроме стефановского потока) газа, получается точно такое же уравнение, как (8.49).

8.7. Аналитическое уравнение для расчета адиабатной температуры мокрого термометра t_m

Под t_m понимается температура смоченной поверхности, при которой вся теплота, полученная ею от парогазовой смеси конвекцией (т.е. без учета лучистого теплообмена, подвода теплоты теплопроводностью, например, по столбику термометра и т.д.), затрачивается на испарение жидкости. Принято считать, что ее величина не зависит от формы поверхности и режима обтекания, то есть, по сути, ее считают теплофизической характеристикой данной парогазовой смеси.

Газ с заданными параметрами не может нагреть соприкасающуюся с ним жидкость до температуры выше t_m . Если же он омывает жидкость, имеющую температуру выше t_m , то жидкость охладится до t_m из-за интенсивного испарения [34].

Поместим жидкую сферу с радиусом δ , имеющую температуру t_m , в бесконечную парогазовую среду с температурой t и относительной объемной концентрацией пара на бесконечности, равной r^{13} . Сухой газ неподвижен относительно сферы. Такая ситуация может быть реализована в невесомости, исключая появление естественной конвекции.

В предыдущем параграфе рассмотрена одномерная задача для плоского слоя газа. Не будем повторять ее решение для одномерного случая в сферических координатах, поскольку результат получится тот же.

¹³ Индексы в этом параграфе соответствуют принятым в большинстве формул для расчета температуры мокрого термометра и поэтому несколько отличаются от принятых в предыдущих параграфах.

Источником пара является сфера с температурой $t_u \equiv t_m$ и концентрацией пара на ее поверхности $r_\pi^u \equiv r_m$. Стоком пара служит газ вдали от поверхности с параметрами $r_\pi^c \equiv r$ и $t_c \equiv t$. Плотность потока пара, образующегося на поверхности сферы, определяется по формуле (8.26).

В принятых в этом параграфе обозначениях

$$j_\pi = \frac{D \rho}{\mu \delta} \ln \frac{1-r}{1-r_m}, \quad \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2 \text{с}}. \quad (8.50)$$

Плотность теплового потока от газов к поверхности определяется по формуле (8.49)

$$q = -\frac{\lambda}{\delta} (t_m - t) \frac{\ln \left(\frac{r_{c,\Gamma}}{r_{c,\Gamma}^M} \right)^A}{\left(\frac{r_{c,\Gamma}}{r_{c,\Gamma}^M} \right)^A - 1},$$

где $r_{c,\Gamma}^M \equiv 1 - r_m$; $r_{c,\Gamma} \equiv 1 - r$.

Найдем t_m из условия $q + j_\pi \mu_\pi \Delta h_{\text{ф.п}} = 0$, где $\Delta h_{\text{ф.п}}$ — теплота испарения:

$$\frac{\lambda}{\delta} (t - t_m) \frac{\ln \left(\frac{r_{c,\Gamma}}{r_{c,\Gamma}^M} \right)^A}{\left(\frac{r_{c,\Gamma}}{r_{c,\Gamma}^M} \right)^A - 1} + \frac{D \rho}{\delta \mu} \ln \left(\frac{r_{c,\Gamma}}{r_{c,\Gamma}^M} \right) \mu_\pi \Delta h_{\text{ф.п}} = 0. \quad (8.51)$$

Раскрывая $A = \frac{D \mu_\pi c_\pi}{a \mu c_p}$ в числителе первого члена, запишем с учетом $a = \lambda / \rho c_p$

$$\ln \left(\frac{r_{c,\Gamma}}{r_{c,\Gamma}^M} \right)^A = A \ln \frac{r_{c,\Gamma}}{r_{c,\Gamma}^M} = \frac{D \rho c_p \mu_\pi c_\pi}{\lambda \mu c_p} \ln \frac{r_{c,\Gamma}}{r_{c,\Gamma}^M}.$$

После подстановки этого выражения в формулу (8.51) и сокращений, получим

$$\frac{t - t_m}{\left(\frac{r_{c,\Gamma}}{r_{c,\Gamma}^M} \right)^A - 1} + \frac{\Delta h_{\text{ф.п}}}{c_\pi} = 0,$$

откуда после замены A и $r_{c,\Gamma}$ окончательно найдем

$$t_m = t - \frac{\Delta h_{\text{ф.п}}}{c_\pi} \left[\left(\frac{1-r}{1-r_m} \right)^{\frac{D \mu_\pi c_\pi}{a \mu c_p}} - 1 \right]. \quad (8.52)$$

Для примера ниже приведены результаты расчетов по формулам, предложенным различными авторами. Наиболее распространенной является формула, основанная на аналогии процессов тепло- и массообмена ($Nu = Nu_d$). В сушильной технике содержание водяного пара (влажность x , кг/кг) принято относить на 1 кг сухого воздуха (газа).

Формула имеет вид:

$$t_m = t - \frac{(x_m - x) \Delta h_{ф.п.}}{(c_{с.г.} + xc_{п.})(1 + x_m)}. \quad (8.53)$$

Для влажного воздуха с температурой $t = 80^\circ\text{C}$ и объемной долей пара в нем $r = 0,1$ эта формула дает $t_m = 49,6^\circ\text{C}$.

По формуле, полученной в [35] из простейшей теории двухфазного пограничного слоя

$$t_m = t - \frac{\Delta h_{ф.п.}}{c_p} \left(\frac{D}{a} \right)^{2/3} (r_m - r), \quad (8.54)$$

величина $t_m = 48,4^\circ\text{C}$.

Формула, по которой М. Ю. Лурье [34] построил широко распространенную в сушильной технике Id -диаграмму Л. К. Рамзина

$$t_m = t - \frac{(x_m - x) \Delta h_{ф.п.}}{(c_{с.г.} + xc_{п.})} = t - \frac{(m_m - m) \Delta h_{ф.п.}}{c_p (1 - m_m)}, \quad (8.55)$$

строго говоря, получена не для адиабатной температуры мокрого термометра, а для так называемой температуры адиабатного насыщения¹⁴. Правда, А. И. Леонтьев получил ее, исследуя теплообмен методами пограничного слоя [33] при $D = a$.

По этой формуле $t_m = 49,6^\circ\text{C}$.

Наконец, известны две чисто эмпирические формулы, удобные тем, что дают температуру t_m в явном виде.

В [36] приведена формула $t_m = 43,5 \lg I_{в.в.} - 56,6^\circ\text{C}$, справедливая для влажного воздуха в диапазоне влагосодержания $x = 0,02 - 0,4$ кг/кг. Расчет по ней дает $t_m = 48,7^\circ\text{C}$.

¹⁴ Температура, до которой охлаждается газопаровая смесь, достигая полного насыщения паром в результате теплообмена с жидкостью постоянной температуры t_a в адиабатно изолированной системе.

Расчет по формуле, приведенной в [37], $t_m = 287I_{\text{вл.в}}^{0,05} - 330^\circ\text{C}$, дает $t_m = 49,2^\circ\text{C}$. Она справедлива при значениях энтальпии влажного воздуха (отнесенной на 1 кг сухого) $I_{\text{вл.в}} = 25\text{--}1500$ кДж/кг. Энтальпия рассчитывается по соотношению.

$$I_{\text{вл.в}} = (c_{\text{с.г}} + xc_{\text{п}})t + x\Delta h_{\text{ф.п}} \cong (1,01 + 1,97x)t + 2493x \text{ кДж/кг.}$$

Формула (8.52) дает для этих условий $t_m = 49^\circ\text{C}$.

Сравнение с расчетом по различным приближенным формулам показывает, что для систем “вода-воздух” результаты мало отличаются друг от друга. Это объясняется прежде всего сильной зависимостью давления насыщенного пара от температуры в сочетании со свойствами указанной системы ($D \cong a$, $(\mu_{\text{п}}c_{\text{п}}) \cong \mu c_{\text{р}}$) и относительно небольшой разностью температур сухого и мокрого термометров. Для систем воздух-органические жидкости результаты могут различаться сильнее. Ниже приведены сравнения температуры мокрого термометра t_m , рассчитанной по формулам (8.52) и (8.54), с опытными данными [38] для трех органических растворителей. Там же приведены значения адиабатной температуры, рассчитанной по формуле (8.55) (по этой формуле, кстати, построена Id -диаграмма водяного пара Л. К. Рамзина.

Таблица 8.1

Сравнение опытных и расчетных значений t_m

Растворитель	$t_m, ^\circ\text{C}$			$t_a, ^\circ\text{C}$
	Опытные данные	По формуле (8.52)	По формуле (8.54)	По формуле (8.55)
бутилацетат	65	66,3	84,2	50,8
этиленгликоль	101	101,9	106,3	92,9
четырёххлористый углерод	32,9	32	62,5	15,8

Опытные данные получены при температуре сухого воздуха, равной 120°C , и его влажосодержании, равном нулю. Все теплофизические параметры, входящие в формулу (8.52), принимались при этой температуре. Как следует из таблицы, расчет по формуле (8.52) дает наилучшее совпадение с экспериментальными данными.

Вопросы к главе 8

1. В чем суть эффекта термодиффузии?
2. В каких случаях появляется стефановский поток?
3. Как называется способ решения диффузионных задач с использованием относительной массовой концентрации?
4. С чем связан стационарный процесс диффузии?
5. Что подразумевается под адиабатной температурой мокрого термометра?
6. Что такое температура адиабатного насыщения?

Список библиографических ссылок

1. Жуковицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия: учебник. 5-е изд., стереотипное. М. : Металлургия, 2001. 688 с.: ил.
2. Базаров И. П. Термодинамика: учебник. 5-е изд., стер. СПб. : Издательство «Лань», 2010. 384 с. : ил.
3. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск : Наука, 1966, 512 с..
4. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. 3-е изд., перераб. и доп. М. : Химия, 1975. 584 с.
5. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М. : Мир, 2012. 460 с.
6. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М. : Мир, 1973.
7. Тепловой расчет котлов (нормативный метод). 3-е изд. СПб. : Изд-во «НПО ЦКТИ», 1998.
8. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания : справочник. В 5 т. / под ред. В. П. Глушко. М. : АН СССР, ВИНТИ, 1976. Т. 1. 265 с..
9. Синярев Г. Б., Добровольский М. В. Жидкостные ракетные двигатели. М. : Гос. изд-во оборонной промышленности, 1955. 499 с.
10. Глушко В. П., Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. В 4 т. М. : АН СССР, 1978.
11. Вукалович М. П., Новиков И. И. Техническая термодинамика. М. : Энергия, 1968. 496 с. : ил.
12. Позин М. Е. Технология минеральных солей. 4-е изд., испр. Л. : Изд. «Химия», 1974. 768 с.
13. Ланге В. Н. Физические парадоксы, софизмы и занимательные задачи. М. : Либрокон, 2012. 174 с.
14. Ромадин В. П. Пылеприготовление. М.-Л. : ГЭИ, 1953. 519 с.

15. Яворский Б. М., Детлаф А. А. Справочник по физике. 2-е изд., перераб. М. : Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1985. 512 с.
16. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1. М. : Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1950. 510 с.
17. Кириллин В. А., Шейндлин А. Е., Шпильрайн Э. Э. Термодинамика растворов. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Энергия, 1979. 288 с.
18. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М. : Наука, 1967.
19. Carter D., Wing J. The Fuel Cell Today (Industry Review 2017) [Электронный ресурс] // Fuelcelltoday: сайт. URL: <http://www.fuelcelltoday.com/analysis/industry-review> (дата обращения: 23.02.19).
20. Энергосбережение малоэтажных домостроений на основе эффективного использования природного газа в технологии ТОТЭ/А. С. Липилин, С. И. Нефедкин, В. Ф. Чухарев, И. В. Киселев, С. И. Козлов, А. А. Юдин // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2010. № 10 (90). С. 162–171.
21. Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика. М. : Энергоатомиздат, 1991. 264 с. : ил.
22. Assessment of Planar Solid Oxid Fuel Cell Technology [Электронный ресурс] // презентация (формат pdf): цв. / составитель Authur D. Little, Inc oct. 1999. 55 с.
23. Борисов В. Н., Лукашенко И. Г., Ахлюстин М. А. Твердооксидные топливные элементы: Введение в термодинамику топливного элемента : сборник. Снежинск : РФЯЦ-ВНИИТФ, 2003.
24. Щеклеин С. Е., Радченко Р. В. Электрохимические источники энергии. Екатеринбург : УрФУ, 2010. 100 с.
25. Vielstrich Ed. W., Lamm Arnold, Gasteiger Hubert A. Handbook of Fuel Cell: В 4 т. John Wiley and Sons, 2005.
26. Волкова Ю. В. Разработка адаптированной к инженерной практике методики расчета энергетических характеристик установок на твердооксидных топливных элементах: дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург : УрФУ, 2016.
27. Final Report. Scale-up of Planar SOFC Stack technology for MW-Level Combined Cycle System. Submitted to NETL. Oct. 3. 2003. 83 p.

28. Thijssen J. Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)). P. O. Box 880 Morgan-town: EG&G Technical Services, Inc. US-Department of Energy, Office of Fossil Energy. 2004. P. 458.
29. Исаченко В. П., Осипова В. А., Сукомел А. С. Теплопередача : учебник для вузов 3-е изд., перераб. и доп. М. : Энергия, 1975. 488 с.
30. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. М. : ГИТТЛ, 1954.
31. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М. : Мир, 1967. 544 с.: ил.
32. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М. : Наука, 1971. 1108 с.
33. Леонтьев А. И. Инженерные методы расчета трения и теплообмена на проницаемой поверхности // Теплоэнергетика. 1972. № 9. С. 19 – 24.
34. Лурье М. Ю. Сушильное дело. М. : ГЭИ, 1948. 741 с.
35. Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопередача. М. : Химия, 1982.
36. Акулич П. В. Расчеты сушильных и теплообменных установок. Минск: Беларус. навука, 2010. 443 с.
37. Невенкин С. Л., Нечаев Н. И. Термодинамические свойства влажного воздуха. София : Техника, 1982.
38. Heat and Mass Transfer Analogy for Evaporation of Solvents/N. Z. Gatapova, E. A. Sergeeva, V. I. Konovalov, N. Kudra, A. V. Mozzhukhin // Доклады IV международного форума по теплообмену (ММФ-2000). Минск, 2000. Т. 9. С. 94–100.
39. Расчет коэффициента полезного действия гибридной электростанции с высокотемпературным тепловым элементом / Н. В. Коровин, А. С. Седлов, Ю. А. Славнов, В. Д. Буров // Теплоэнергетика. 2007. № 2. С. 49–53.
40. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Л. : Химия, 1967. 182 с.
41. Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф. Термодинамические свойства веществ : справочник. Л. : Химия, 1977. 392 с.
42. Park J., Li P., Bal J. Analysis of chemical, electrochemical reactions and thermofluid flow in methane-feed internal reforming SOFCS: Part I — Modelling and effect of gas concentrations. International Journal of Hydrogen Energy V.37. 2012. P. 8512–8531.

43. Люпис К. Химическая термодинамика материалов : пер. с англ. / под ред. Н.А. Ватолина, А.Я. Стомахина. М. : Металлургия, 1989. 503 с.
44. Kenji H. Current status of national SOFC Projects in Japan // ECS Trans. 2013. Vol. 57 (1). Pp. 3–10.
45. Vora S. D. SECA Program overview and status // ECS Trans. 2013. Vol. 57 (1). Pp. 11–19.
46. Kedall M., Meadowcroft A. D., Kendall K. Microtubular Solid Oxide Fuel Cells // ECS Trans. 2013. Vol. 57 (1). Pp. 123–131.
47. Status of the Solid Oxide Fuel Cell Development at Topsoe Fuel Cell A/S and DTU Energy Conversion / N. Christiansen [et al.] // ECS Trans. 2013. Vol. 57 (1). Pp. 43–52.
48. Overview on the Jülich SOFC Development Status / L. Blum [et al.] // ECS Trans. 2013. Pp. 28–33.
49. Wang Sh., Zhan Z., Wen T. Introduction of Solid Oxide Fuel Cell Research in SICCAS // ECS Trans. 2013. Vol. 57 (1). Pp. 35–41.
50. Bloom Energy: официальный сайт компании [Электронный ресурс]. URL: <http://www.bloomenergy.com> (дата обращения: 23.09.16).
51. Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика. М. : Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
52. Коровин Н. В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. М. : МЭИ, 2005. С. 280.
53. Демин А. К. Термодинамика твердооксидного топливного элемента на электролите с протонной проводимостью // Твердооксидные топливные элементы: сборник научно-технических статей. Снежинск : РФЯЦ-ВНИИТФ, 2003. С. 376.
54. Агарков Д. А. Исследование переноса заряда в композиционных материалах с ионно-электронной проводимостью и создание на их основе ТОТЭ планарной конструкции: магистерская диссертация. Черноголовка, 2013. 71 с.
55. Топливные элементы и энергоустановки на их основе : тезисы Третьей всероссийской конференции с международным участием: (Черноголовка, 29 июня –3 июля 2015 г.). Черноголовка, 2015. 170 с.
56. Формирование многослойных структур твердооксидного топливного элемента/В. В. Иванов [и др.] // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 2 (46). С. 75–88.

57. Эткинс П. Физическая химия. Т. 2. М. : Мир, 1980. 584 с.
58. Sorrentino M., Pianese C., Guezennec Y. G. A hierarchical modeling approach to the simulation and control of planar solid oxide fuel cells // *Journal of Power Sources*. 2008. Vol. 180. Pp. 280–392.
59. Касилова Е. В. Расчетно-теоретическое исследование процессов переноса в твердооксидном топливном элементе: дис. ... канд. техн. наук. М. : МЭИ, 2015.
60. Агарков Д. А. Исследование переноса заряда в композиционных материалах с ионно-электронной проводимостью и создание на их основе ТОТЭ планарной конструкции : магистерская диссертация. Черноголовка, 2013. 71 с.
61. Chick L. A., Williford R. E., Stevenson J. W. Spreadsheet Model of SOFC Electrochemical Performance [Электронный ресурс]. URL: <https://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/03/seca-model/Chick8–29–03.pdf> (дата обращения: 23.09.16).
62. Некоторые вопросы электроэнергетики твердооксидных топливных элементов // *Твердооксидные топливные элементы: сборник научно-технических статей*. Снежинск : РФЯЦ-ВНИИТФ, 2003. С. 376.
63. Baldinelli A., Barelli L., Bidini G. Performance characterization and modelling of syngas-fed SOFCs (solid oxide fuel cells) varying fuel composition // *Energy* Volume 90. 2015. Part 2. Pp. 2070–2084.
64. Halinen M., Thomann O., Kiviaho J. Effect of Anode off-gas Recycling on Reforming of Natural Gas for Solid Oxide Fuel Cell Systems // *FUEL CELLS* 12. 2012. № 5. Pp. 754–760.
65. Saint-Gobain's All Ceramic SOFC Stack: Architecture and Performance / S. Giles [et al.] // *ECS Transactions*. 2013. Vol. 57 (1). Pp. 105–114.
66. Conceptual study of a 250 kW planar SOFC system for CHP application / E. Fontell [et al.] // *Journal of Power Sources*. 2004. Vol. 131. Pp. 49–56.
67. Chibane L., Djellouli B. Methane Steam Reforming Reaction Behavior in a Packed Bed Membrane Reactor // *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. 2011. Vol. 2. № 3.
68. Пат. 2526851 С1 Российская Федерация. Энергоустановка на основе топливных элементов. Заявл. 22.07.2013; опублик. 27.08.2014.
69. Thermodynamic Influence Analysis of Available Fuels and Reforming Methods on SOFC System Efficiency / M. P. Heddrich [et al.] // *ECS Transaction*. 2011. Vol. 35 (1). Pp. 955–962.

70. Производство технологического газа для синтеза NH_3 и металла из углеводородных газов / под ред. А. Г. Лейбуш. М. : Химия, 1971.
71. Torbati R. Advanced Catalytic Systems For The Partial Oxidation of Hydro-carbons: Improving Sulphur Tolerance of Rh Based Catalysts. Dottorato di Ricerca in Ingegneria Chimica (XXII Ciclo). Department of Chemical Engineering, University of Naples Federico II. 2009. P. 106.
72. Тарарыков А. В., Горяев А. Б. Исследование неравновесного характера протекания паровой конверсии метана в процессе термохимической регенерации // Вестник МЭИ. 2015. № 2. С. 62–66.
73. Vincenzo L., Pagh N. M., Knudsen K. S. Ejector design and performance evaluation for recirculation of anode gas in a micro combined heat and power systems based on solid oxide fuel cell // Applied Thermal Engineering. 2013. Vol. 54. Pp. 26–34.
74. Rubicon: официальный сайт компании [Электронный ресурс]. URL: <http://rubiconproject.com/> (дата обращения: 23.09.16).
75. SOFC System Using a Hot Gas Ejector for Offgas Recycling for High Efficient Power Generation from Propane / R.-U. Dietrich [et al.] // ECS Transactions. 2013. Vol. 57 (1). Pp. 171–184.
76. Analysis of solid oxide fuel cell system concepts with anode recycling / R. Peters [et al.] // International journal of hydrogen energy. 2013. Vol. 38. Pp. 6809–6820.
77. Anode recirculation behavior of a solid oxide fuel cell system: A safety analysis and a performance optimization / M. Liu [et al.] // International journal of hydrogen energy. 2013. Vol. 38. Pp. 2868–2883.
78. Zhu Y., Jiang P. Bypass ejector with an annular cavity in the nozzle wall to increase the entrainment: Experimental and numerical validation // Energy. 2014. Pp. 1–8.
79. Zhu Y., Li Y., Cai W. Control oriented modeling of ejector in anode gas recirculation solid oxygen fuel cell systems // Energy Conversion and Management. 2011. Vol. 52. Pp. 1881–1889.
80. Design and characterization of an electronically controlled variable flow rate ejector for fuel cell applications / D. A. Brunner [et al.] // International journal of hydrogen energy. 2012. Vol. 37. Pp. 4457–4466.
81. Marsano F., Magistri L., Massardo A. F. Ejector performance influence on a solid oxide fuel cell anodic recirculation system // Journal of Power Sources. 2004. Vol. 129. Pp. 216–228.

82. Liu M. Biomass-powered Solid Oxide Fuel Cells. Experimental and Modeling Studies for System Integrations. Proefschrift. Ipskamp Drukkers, the Netherlands. 2013. 192 p.
83. Yurkiv V., Latz A., Bessler W. G. Modeling and Simulation the Influence of Solid Carbon Formation on SOFC Performance and Degradation // ECS Transactions. 2013. Vol. 57 (1). Pp. 2637–2647.
84. Крылов О. В. Парциальное каталитическое окисление метана в кислородсодержащие соединения // Успехи химии. 1992. Т. 61, вып. 2.
85. Ван ден Оостеркамп П., Вагнер Э., Росс Дж. Достижения в производстве синтез-газа / пер. с англ. канд. хим. наук В. В. Махлярчука. М. : Химия, 2008 С. 34–42.
86. Factsage: сайт описания программного обеспечения [Электронный ресурс]. URL: <http://www.factsage.com/> (дата обращения: 23.09.16).
87. Modeling a Methane fed solid oxide fuel cell with anode recirculation system / T. Tsai [et al.] // ECS Trans. 2013. Vol. 57 (1). Pp. 2831–2839.

Учебное издание

Баскаков Альберт Павлович
Волкова Юлия Владимировна
Муниц Владимир Александрович

ВВЕДЕНИЕ
В ХИМИЧЕСКУЮ
ТЕРМОДИНАМИКУ

Редактор Н. П. Кубыщенко
Верстка О. П. Игнатъевой

Подписано в печать 14.06.2019. Формат 70×100/16.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 21,3.
Уч.-изд. л. 15,3. Тираж 40 экз. Заказ 88

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел.: +7 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>



БАСКАКОВ АЛЬБЕРТ ПАВЛОВИЧ

Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники. Выдающийся ученый, создатель научной школы по изучению псевдоожиженных систем. Являлся специалистом в области термообработки металлов в кипящем слое, занимался повышением эффективности энергосистем на твердооксидных топливных элементах. Автор 772 статей в отечественных и зарубежных журналах и докладов в сборниках трудов отечественных и международных конференций, 60 авторских свидетельств и патентов на изобретения и одно свидетельство на научное открытие (бюллетень ВАК РФ № 3, 1997), подготовил 69 кандидатов наук, 17 его учеников стали докторами наук.



ВОЛКОВА ЮЛИЯ ВЛАДИМИРОВНА

Кандидат технических наук, доцент.

Специалист по повышению эффективности тепловых схем твердооксидных топливных элементов различных конструкций, разработчик оборудования на базе твердооксидных топливных элементов для нужд нефтегазового сектора, сотовых операторов, морского назначения, эксперт в области распределенной энергетики и экологической безопасности. Автор 9 патентов, 3 учебно-методических пособий, более 45 публикаций в отечественных и зарубежных журналах и докладов в сборниках трудов отечественных и международных конференций.



МУНЦ ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ

Доктор технических наук, профессор.

Основные направления научной работы: проблемы сжигания твердых топлив и горючих отходов в кипящем и циркуляционном кипящем слое с целью получения метанола, энергосбережение в энергетике и промышленности. Разработки использованы при пуске и наладке котла с циркуляционным кипящим слоем. Подготовил 6 кандидатов наук. Автор более 250 печатных работ, и учебно-методических пособий, монографий.